

SOLANGE PIZZOLATTO BALENA

CORRELAÇÃO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE  
LABORATÓRIO COM DADOS OBTIDOS EM CAMPO POR  
ESPECTRORRADIÔMETRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná para a obtenção do  
Título de Doutor.

Curitiba

2011

SOLANGE PIZZOLATTO BALENA

CORRELAÇÃO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE  
LABORATÓRIO COM DADOS OBTIDOS EM CAMPO POR  
ESPECTRORRADIÔMETRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná para a obtenção  
do grau de Doutor em Química

Área de Concentração:  
Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich  
Co-orientador: Prof. Dr. Flavio Jorge Ponzoni  
Co-orientador: Prof. Dr. Julio Caetano Tomazoni

Curitiba

2011

À minha família

esposo, Darlei

filha, Rosianita

Agradecendo o amor, carinho, confiança, incentivo e ajuda nesta nova conquista

**Dedico**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de viver e ampliar meu conhecimento;

Ao prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, pela orientação do trabalho;

Ao Dr. Flavio Jorge Ponzoni, pela co-orientação do trabalho;

Ao prof. Dr. Julio Caetano Tomazoni, pela co-orientação do trabalho;

Aos Professores membros da banca examinadora, Dr. Idemir Citadin; Dr. Adriano Doff Sotta Gomes; Dr. João Batista Marques Novo e Dr. Marcio Peres de Araujo, pela valorosa contribuição com o trabalho;

Ao meu esposo Darlei, pela compreensão, incentivo e ajuda na coleta dos solos;

À nossa filha Dra. Rosianita Balena, por ser meu alento e inspiração, e pela permanente ajuda.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Iara Messerschmidt, pela confiança, amizade e contribuições com o trabalho;

À Dr<sup>a</sup> Ana Rosa Passos Pereira e Prof. Dr José Domingos Fabris, pela atenção dispensada e pela realização das análises de Mösbauer.

Ao Prof. Dr. João Manoel e sua equipe do LAMIR, em especial a Elisiane pela disponibilização dos equipamentos, orientação e ajuda na realização das análises de DRX e FRX e granulometria a laser.

Ao meu pai Pedro Pizzolato; minhas irmãs: Lourdes, Sonia e Célia; meu irmão Henrique; cunhadas; cunhados; sobrinhas e sobrinhos pela compreensão, incentivo e apoio.

À amiga Salma, amigas e amigos da UTFPR, do LABPAM e da vida, pela confiança, amizade e por tornar meus dias mais felizes.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, pela acolhida;

Aos Docentes do PPGQ da UFPR pelos ensinamentos e amizade;

Ao secretário do PPGQ da UFPR Marcelino Câmara, pela atenção dispensada;

Ao INPE, pela acolhida e por ter disponibilizado o espectrorradiômetro para as análises;

À UTFPR, por permitir a realização do doutorado;

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

O estudo do solo é complexo e métodos convencionais de investigação são lentos, caros e de pequena abrangência. A demora na obtenção dos resultados das análises e a busca pela maior produtividade geralmente induzem os produtores a aplicar quantidades excessivas de insumos agrícolas. Tal atitude além de aumentar o custo de produção contribui para a contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, análises de solo por técnicas espectroscópicas, em especial, com espectrorradiômetro portátil, são rápidas, não exigem preparo das amostras e podem ser realizadas tanto em laboratório quanto no campo. A rapidez na obtenção dos resultados permite detectar a ausência de elementos químicos importantes para as culturas e avaliar as condições físicas do local a tempo de corrigir o solo para o plantio. Neste sentido, foi desenvolvido um projeto piloto de análise de solos com espectrorradiômetro portátil com o propósito de correlacionar os dados obtidos em campo com os dados das análises físico-químicas e espectroscópicas de laboratório. Foram utilizados na pesquisa solos de 16 propriedades agrícolas da região Sudoeste do Estado do Paraná onde predomina clima mesotérmico úmido com latossolos profundos e ricos em óxidos. Os dados de laboratório foram obtidos de análises físico-químicas convencionais, Difração de RaiosX, Fluorescência de RaiosX, Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta Visível, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Fator de Refletância Bidirecional, Espectroscopia de Mössbauer e Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica. As curvas espectrais, obtidas nas diferentes técnicas, foram transformadas para a segunda derivada da função Kubelka-Munk com o auxílio do programa OriginPro 7.5. A correlação entre os solos e entre as técnicas pesquisadas foi obtida pela análise dos componentes principais no MATLAB R2006a. Observou-se que os solos apresentam composição elementar semelhante entre si sendo constituídos principalmente por caulinita, quartzo, hematita, goetita, gibbsita e titânio. A baixa refletância demonstrada, especialmente nas curvas espectrais de campo, está vinculada aos altos teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro. Concluiu-se que o espectrorradiômetro portátil pode ser utilizado nas análises de solo, pois, além de ser uma ferramenta importante na determinação dos principais atributos físico-químicos, permite identificar características peculiares a cada solo.

**Palavras-chave:** solos intemperizados, refletância espectral, comportamento espectral do solo, espectrorradiômetro portátil, óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de alumínio e titânio.

## ABSTRACT

The study of the soil is complex and conventional investigation methods are slow, expensive and of small abrangency. The time taken to obtain the analyses results and the search for higher productivity, usually lead the producers to apply excessive quantities of agriculture defensives. Such procedure besides increasing the production cost collaborates to the soil and water contamination. In the other hand, soil analysis through spectroscopic techniques, especially with portable spectrorradiometer, are fast, do not require samples and can be performed in laboratory or at field. The velocity in obtaining the results allows detecting the ausence of chemical elements important to the cultures and evaluate the physical conditions of the place in time of correcting the soil for the planting. In this sense, a pilot project for soil analysis with portable spectrorradiometer with the purpose of correlating the data obtained at field with in lab physico-chemical and spectroscopic analyses. Sixteen soils from agricultural properties of the Southwest region from Parana State where predominates mesothermal climate with deep and oxide-rich latosoils. The laboratory data were obtained from conventional physico-chemical anlyses, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, diffuse reflectance spectroscopy in the visible ultraviolet, Fourier transform at infrared spectroscopy, bidirectional reflectance factor, Mössbauer spectroscopy and electronic paramagnetic resonance spectroscopy. The spectral curves, obtained in the different techniques were transformed for the Kubelka-Munk second derivative aided by the software OriginPro 7.5. The correlation between the soils and the techniques researched was obtained through the principal components analysis in the Matlab R2006a. It was observed that the soils present similar composition being mainly composed of kaolinite, hematite, ghoetite, gibbsite, quartzo and iron, aluminum and titanium oxides. The low reflectance shown, mainly at the field spectral curves is related to the high contents of clay, organic matter and iron oxides. It was concluded that the portable spectrorradiometer can be used in the soil analyses since besides being an important tool in determing the main physico-chemical attributes, allow identify peculiar characteristics to each soil.

**Keywords:** weathered soils, spectral reflectance, soil spectral behavior, portable spectroradiometer, iron oxides and hydroxides, aluminium and titanium oxides.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>23</b>
2.1 ROCHA QUE ORIGINOU O SOLO .....	23
2.2 ELEMENTOS E PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO SOLO .....	24
2.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SOLO .....	29
2.4 COMPORTAMENTO ESPECTRAL DOS SOLOS.....	31
2.5 ÍON $Fe^{3+}$ UTILIZADO COMO SONDA .....	40
2.6 MÉTODO MATEMÁTICO – FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK - SEGUNDA DERIVADA .....	45
2.7 CALCULO DO GRAU DE INTEMPERISMO (K <sub>I</sub> ) DOS SOLOS .....	46
2.8 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS - ANÁLISE MULTIVARIADA.....	47
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>48</b>
3.1 GERAIS .....	48
3.2 ESPECÍFICOS .....	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
4.1 ANÁLISES QUÍMICAS/AGRONÔMICAS .....	52
4.2 ANÁLISES FÍSICAS.....	52
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	53
4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOSX .....	53
4.5 FATOR DE REFLETÂNCIA BIDIRECIONAL (FRB) DE CAMPO .....	54
4.6 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLETÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) .....	55
4.7 INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFT) .....	55
4.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	55
4.9 ESPECTRORRADIÔMETRO DE LABORATÓRIO.....	55
4.10 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	56
4.11 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER .....	56
4.12 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS-PCA .....	57
4.13 COMPARATIVO PARA AVALIAR O ALISAMENTO UTILIZADO NA 2ª. DERIVADA DA FUNÇÃO K-M.....	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
5.1 ANÁLISE DA ROCHA QUE ORIGINOU OS SOLOS.....	58
5.2 CLASSIFICAÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS .....	60
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOSX (XRD) .....	64
5.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SOLOS.....	68
5.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	70
5.6 ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) .....	72
5.7 CURVAS ESPECTRAIS OBTIDAS NO CAMPO COM ESPECTRORRADIÔMETRO PORTÁTIL .....	75

5.8	CURVAS ESPECTRAIS OBTIDAS POR ESPECTRORRADIÔMETRO EM CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO .....	80
5.9	INFRATERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFT) .....	84
5.10	ESPECTROSCOPIA NO INFRATERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	86
5.11	ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER .....	88
5.12	ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS.....	93
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>98</b>



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Formação de minerais de argila e gibbsita, em solos tropicais, pela ação das chuvas (Fonte: Adaptado de MCBRIDE, 1994).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2. Arranjo estrutural da esmectita (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu/">http://virtual-museum.soils.wisc.edu/</a>) ....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3. Arranjo estrutural da caulinita (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu/">http://virtual-museum.soils.wisc.edu/</a>) .....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4. (A) e (B) Mineral gibbsita. (C) Arranjo estrutural da gibbsita (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu/">http://virtual-museum.soils.wisc.edu/</a>) .....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 5. Exemplo de estruturação do solo produzida pela matéria orgânica com a gibbsita (Fonte: NICOLINI, 2009) .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 6. (A) lasca e pó da amostra de rocha-basalto toleítico (B) lasca e pó da rocha-basalto Andesito.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 7. Estágios de formação do solo devido ao intemperismo (Fonte: Adaptada de <a href="http://www.cnpab.embrapa.br/educação/">http://www.cnpab.embrapa.br/educação/</a>).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8. Diagrama triangular de Feret (Fonte: Adaptado de UFJF- mecânica dos solos)..</i>	<i>31</i>
<i>Figura 9. Curva de refletância espectral dos solos (Fonte: Sensoriamento Remoto- Curso de extensão, 2009).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 10 Comprimentos de onda (em m) utilizados na pesquisa.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 11. Interações da energia eletromagnética com o solo (Fonte: Adaptado de Curso de Extensão - Sensoriamento Remoto, UFBA, 2009).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12. Interações hiperfinas no <math>^{57}\text{Fe}</math> (Fonte:Pereira,2010) .....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 13. Diagrama de funcionamento de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (Fonte: RIBEIRO, 2002).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 14. (A) Centro de <math>\text{Fe}^{3+}</math> mononuclear (B) Centro de <math>\text{Fe}^{3+}</math> dinucleares (Fonte: <a href="http://www.webmineral.com/">http://www.webmineral.com/</a>) .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15. Remoção da degenerescência dos estados de spin por um campo magnético (efeito Zeeman) (Fonte: Adaptado de ZAVOISKY, 2003) .....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 16. Diferentes orientações de spin em relação ao campo magnético externo (Fonte: Adaptado de <a href="http://www.bruker-biospin.com/epr/">www.bruker-biospin.com/epr/</a>) .....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 17. Espectro de EPR para <math>\text{Fe}^{3+}</math> em domínio diluído e domínio concentrado (Fonte: Adaptado de LOMBARDI et al., 2006).....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 18. Diagrama de Tanabe-Sugano para spin <math>\text{Fe}^{3+}</math> em compostos octaédricos e tetraédricos (Fonte: SHERMAN &amp; WAITE, 1985).....</i>	<i>44</i>

<i>Figura 19. Pares de <math>Fe^{3+}</math>-<math>Fe^{3+}</math> considerando que os íons <math>Fe^{3+}</math> estão acoplados pelo Hamiltoniano de Heisenberg (Fonte: SHERMAN &amp; WAITE, 1985) .....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 20. Mapa da localização dos solos nos municípios de Pato Branco e Mariópolis, Estado do Paraná, Brasil.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 21. Equipamento e processo de confecção de pérolas das rochas: (A) processo de aquecimento para fusão da rocha (B) rocha na fase líquida incandescente (C) resfriamento da rocha (D) rocha na forma de pérola.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 22. Mapas com a localização dos solos: (A) Pato Branco, (B) Mariópolis.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 23. Análises químicas/agronômicas, físicas, raio-x e espectroscópicas dos solos.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 24. Granulômetro a laser: (A) vista externa (B) esquema de funcionamento (C) vista interna .....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 25. Leitura a campo com espectrorradiômetro portátil: (A) leitura da placa de referência (B) leitura do solo .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 26. Análise dos solos com espectrorradiômetro de laboratório – INPE .....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 27. Curva com e sem alisamento. A esquerda - original. A direita levemente deslocada para visualizar melhor o comportamento de cada curva. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 28. Difração de Raios X. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 29. (A) Mineral (B) Arranjo estrutural da hematita (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu">http://virtual-museum.soils.wisc.edu</a>) .....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 30. (A) Mineral (B) Arranjo estrutural da goetita (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu">http://virtual-museum.soils.wisc.edu</a>) .....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 31. Arranjo estrutural das três formas de titânio encontradas nos solos (rutilo, anatase e ilmenita) (Fonte: <a href="http://virtual-museum.soils.wisc.edu">http://virtual-museum.soils.wisc.edu</a>) .....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 32. Curvas espectrais de ressonância paramagnética eletrônica das amostras da rocha que originou os solos .....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 33. Gráficos de ressonância paramagnética dos solos. (A) temperatura ambiente. (B) no nitrogênio líquido (77K).....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 34. Gráfico primitivo do DRUV-VIS para os dezesseis solos. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 35. Gráfico da 2ª derivada da função Kubelka–Munk para DRUV-VIS .....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 36. Curvas espectrais primitivas sob condições de campo (400-2300 nm) .....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 37. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (470-800 nm).....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 38. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (900-1350 nm).....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 39. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (2100-2350 nm) .....</i>	<i>79</i>

<i>Figura 40. Curvas primitivas - Espectrorradiômetro de laboratório (450-2250 nm) .....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 41. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Espectrorradiômetro de laboratório (350 – 700 nm).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 42. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Espectrorradiômetro de laboratório....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 43. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Espectrorradiômetro de laboratório (2100-2350 nm) .....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 44. Curvas das análises de solo por DRIFT (4600 a 3200 cm<sup>-1</sup>) .....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 45. Curvas das análises de solos por DRIFT (3000 a 600 cm<sup>-1</sup>).....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 46. Curvas das análises de solo por FTIR (1300 a 400 cm<sup>-1</sup>) .....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 47. Curvas das análises de solo por FTIR (4000 a 1750 cm<sup>-1</sup>) .....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 48. Níveis de energia nuclear, deslocamento isomérico <math>\delta</math>, desdobramento quadrupolar elétrico <math>\Delta E_Q</math> e campo magnético hiper fino <math>B_{hf}</math> para o <sup>57</sup>Fe (Fonte: CORNELL &amp; SCHWERTMANN, 2003) .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 49. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S1 a S6.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 50. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S7 a S12 .....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 51. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S13 a S16 .....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 52. Bi-plot das duas variáveis mais significativas da projeção espaço (CP1 x CP2) para os dados das análises físico-químicas .....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 53. Bi-plot das duas variáveis mais significativas da projeção espaço (CP1 x CP2 para os dados das análises espectroscópicas .....</i>	<i>94</i>

## LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1. Estágios de intemperismo do solo (SPOSITO, 1989) .....</i>	<i>28</i>
<i>Quadro 2. Designação das frações granulométricas (Fonte: Adaptada de ABREU, 1973; GOMES, 1986; ABNT/NBR 6502, 1995) .....</i>	<i>29</i>
<i>Quadro 3. Dados da análise da rocha que originou os solos por fluorescência de RaiosX. ..</i>	<i>58</i>
<i>Quadro 4. Porcentagem dos principais óxidos presentes na rocha e nos solos. Dados obtidos pela análise de fluorescência de RaiosX.....</i>	<i>59</i>
<i>Quadro 5. Análises físico-químicas e grau de intemperismo dos solos .....</i>	<i>62</i>
<i>Quadro 6. Dados da análise granulométrica por peneiramento a laser.....</i>	<i>69</i>
<i>Quadro 7. Largura de linha (G) das mostras de rocha.....</i>	<i>70</i>
<i>Quadro 8. Largura de linha (G) das absorções referentes à <math>Fe^{3+}</math> em domínios concentrados, espectros obtidos em temperatura ambiente (TA) e a 77K. ....</i>	<i>72</i>
<i>Quadro 9 Parâmetros Mössbauer para as amostras de solo S1 a S16 a 298 K.....</i>	<i>92</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Alfabeto Romano

$\text{\AA}$  Ångström ou angstrom é a medida de comprimento

$A$  Constante de interação hiperfina

$B$  Campo magnético

$B_{hf}$  Campo magnético hiperfino

Ci= Curie unidade que expressa o número de desintegrações nucleares por unidade de tempo

$EM$  Espectroscopia Mössbauer

$eV$  elétron-Volt

$g$  Fator de Zeeman - fator  $g$  ou valor  $g$

$h$  Constante de Planck

$H$  Hamiltoniano de Heisemberg

$J$  Constante de acoplamento

$Ki$  Grau de alterações sofridas pelo solo=intemperismo

$m_s$  Número quântico de spin ou estado de spin

$n$  Número de núcleos que interagem com o elétron

$S$  Número de Spin Total

$Sa$  e  $Sb$  Spins eletrônicos dos cátions de  $Fe^{3+}$

**Alfabeto Grego**

$\lambda$  *Comprimento de onda*

$\delta$  *Deformação angular*

$\nu$  *Deformação axial*

$\nu$  *Frequencia da radiação incidente*

$\mu$  *Magnéton de Bohr*

$^2 \nu$  *Primeiro Sobreton*

$^3 \nu$  *Segundo Sobreton*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

*ACP* *Análise dos Componentes Principais*

*CTC* *Capacidade de Troca Catiônica*

*CP* *Componentes Principais*

*DQ* *Departamento de Química*

*DRUV-VIS* *Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Refletância Difusa*

*DRX* *Difração de Raios X*

*DRIFT* *Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier*

*EA* *Energia Absorvida*

*EAA* *Emissão de Absorção Atômica*

*EF* *Enrichment factor*

*E<sub>i</sub>* *Energia Incidente*

*Embrapa* *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*

*EPR* *Electron Paramagnetic Resonance*

*ER* *Energia Refletida*

*FAO* *Organização das Nações Unidas p/a Agricultura e Alimentação*

*FRB Fator de Refletância Bidirecional*

*FTIR Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier*

*IAPAR Instituto Agrônômico do Paraná*

*K-M Kubelka Munk*

*LABPAM Laboratório de Projetos e Processos Ambientais*

*LAMIR Laboratório de Análises de Minerais e Rochas*

*MO Matéria Orgânica*

*MOS Matéria Orgânica no Solo*

*OCDE Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico*

*PM Parâmetros Mössbauer*

*RPE Ressonância Paramagnética Eletrônica*

*RLO Radical Livre Orgânico*

*SMP Solução Tampão*

*TFSA Terra Fina Seca ao Ar*

*UTFPR Universidade Tecnológica federal do Paraná*

*XRD X-Ray Diffraction*

*XRF X-Ray Fluorescence*



## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil, favorecido pela vasta extensão territorial, diversidade de clima, abundância de águas e incidência solar se destaca entre os grandes produtores agrícolas mundiais. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO) e Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) é esperado que a produção agrícola mundial se expanda continuamente na próxima década, impulsionada por uma demanda internacional que poderá ser atendida principalmente, por três países: Brasil, Índia e China (AGRONEGÓCIO, 2010). Contudo, a maior parte das regiões agrícolas brasileiras apresenta solos ferrosos (DALMOLIN et al., 2005) e altamente intemperizados, o que os torna vulneráveis à perda de nutrientes e aumento da acidez pela liberação de íons metálicos, ácidos duros, como  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  (PEARS, 1963; SIMASA et al., 2005).

O intemperismo é um conjunto de transformações físicas, químicas e biológicas sofridas pelas rochas ao longo do tempo. No intemperismo físico ocorre a redução do tamanho dos grãos minerais com consequente aumento da área exposta. O intemperismo químico aliado ao intemperismo biológico produz a transformação química da rocha com formação de minerais de argila, óxidos e hidróxidos metálicos de silicatos e matéria orgânica (MCBRIDE, 1994). A Figura 1 representa a ação do intemperismo no processo de formação de minerais de argila, óxidos e hidróxidos metálicos.

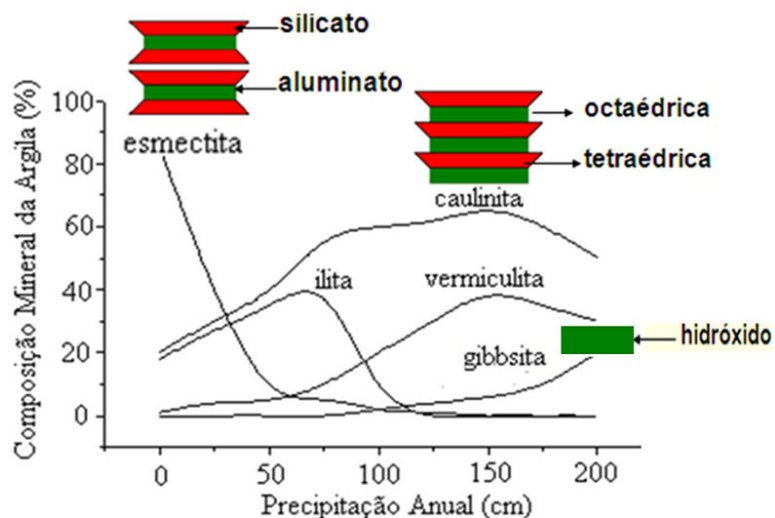
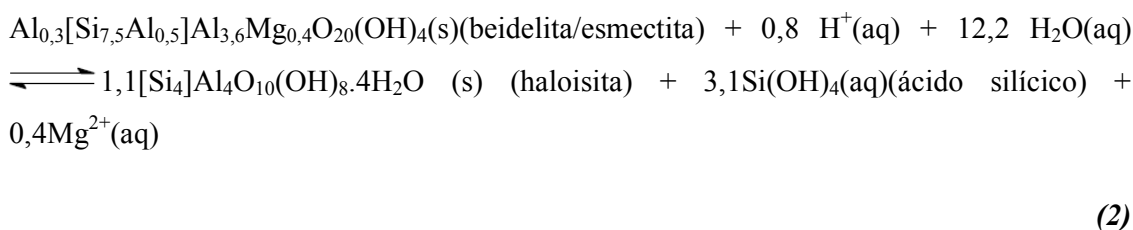
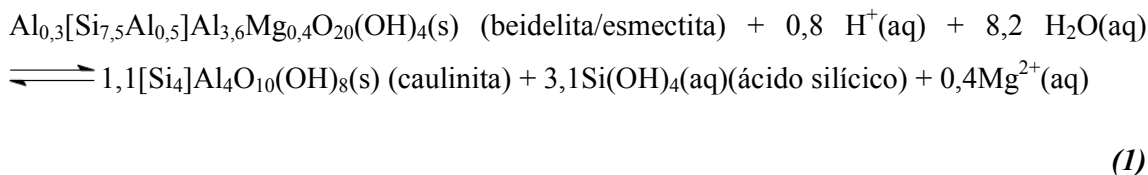


Figura 1. Formação de minerais de argila e gibbsita, em solos tropicais, pela ação das chuvas (Fonte: Adaptado de MCBRIDE, 1994)

Fatores de formação do solo como: tempo, clima, organismos vivos, material original inorgânico, matéria orgânica (MO), processos de erosão hidráulica e eólica, e topografia contribuem para o intemperismo. Devido ao intemperismo, a caulinita e a gibbsita são abundantes nos solos brasileiros podendo derivar das esmectitas, conforme equação (1 e 2) descritas a seguir:



Assim, o maior índice pluviométrico desloca o equilíbrio no sentido dos produtos pela maior solubilidade do ácido silícico formado.

A esmectita é um filossilicato 2:1, ou seja, é constituída por uma única folha octaédrica de gibbsita colada entre duas folhas tetraédricas de silicatos, com a folha octaédrica compartilhando os oxigênios apicais da folha tetraédrica. Sua expansividade varia de acordo com os cátions intercalares presentes e a força iônica da solução, entre outros fatores. Pelo intemperismo a esmectita é transformada em caulinita.

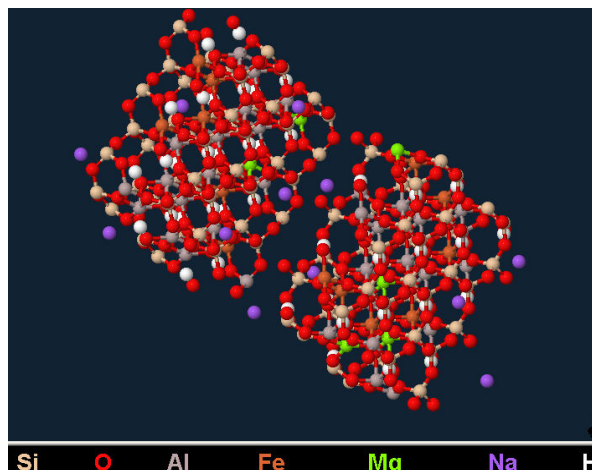


Figura 2. Arranjo estrutural da esmectita (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>)

A caulinita  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  é um aluminossilicato dioctaedral do tipo 1:1, isto é, possui uma folha composta por octaedros de  $\text{OH}^-$  com íons  $\text{Al}^{3+}$  no centro, ligados a outra folha composta por tetraedros de  $\text{O}^{2-}$  com íons  $\text{Si}^{4+}$  no centro. Estas folhas estão ligadas entre si por ligações covalentes e formam lamelas. Os grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) de uma lamela são ligados a íons óxidos ( $\text{O}^{2-}$ ) de outra lamela por ligações de hidrogênio que, embora fracas, conferem ao mineral ampla energia de coesão devido à grande quantidade existente entre as lamelas. Isto torna difíceis os processos de intercalação de íons ou moléculas, o que dá a caulinita a propriedade de baixa capacidade de troca catiônica (FUKAMACHI et al., 2007).

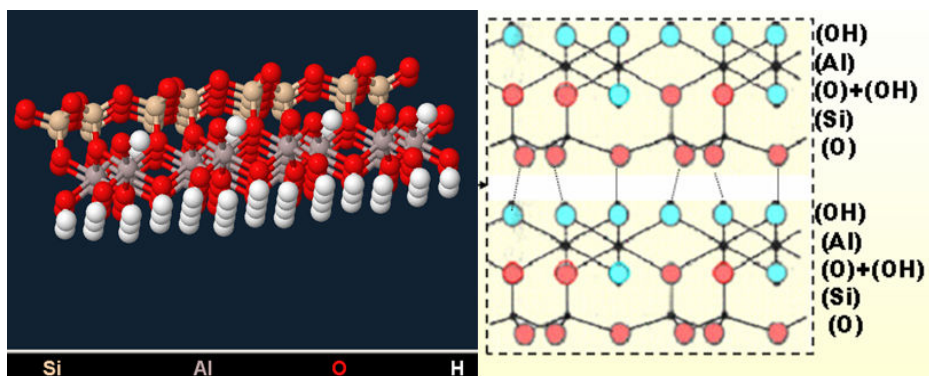
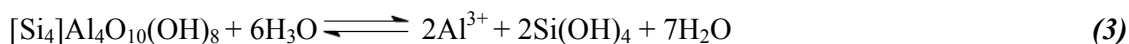


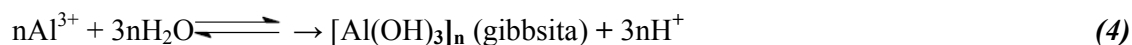
Figura 3. Arranjo estrutural da caulinita (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>)

Ainda por intemperismo, a caulinita pode ser transformada em ácido silícico e íons  $\text{Al}^{3+}$  solúveis.



A hidrólise dos íons  $\text{Al}^{3+}$  leva a formação da gibbsita e do íon  $\text{H}^+$ , com consequente acidulação dos solos.

A gibbsita é um hidróxido com estrutura dioctaedral, onde cada ( $\text{OH}^-$ ) está ligado a apenas dois alumínio e, assim, só dois terços dos sítios octaédricos disponíveis estão ocupados.



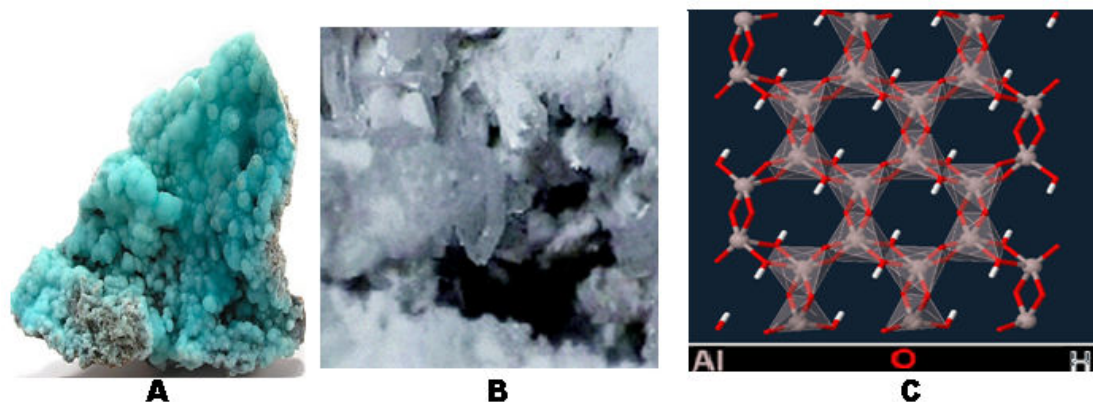
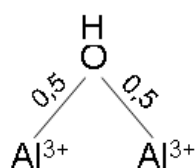


Figura 4. (A) e (B) Mineral gibbsita. (C) Arranjo estrutural da gibbsita (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/>)

Segundo PAULING (1929), regra II do estado sólido, em uma estrutura cristalina estável a soma das forças das ligações que aproximam um ânion aos cátions adjacentes é igual ao valor absoluto da carga do ânion. Isto é,  $F = \text{carga (+)} / \text{número de coordenação} = +3/6 = 0,5$ .



$$\text{OH}^{-1} = 1$$

Desta forma, cada  $\text{OH}^{-}$  estará ligado a dois  $\text{Al}^{3+}$ .

Devido à perda de nutrientes pelo intemperismo, os solos brasileiros são considerados pobres. E, por apresentarem altos teores de caulinita e gibbsita, em geral, são fracamente estruturados. A pouca estruturação os leva a sofrerem processos de erosão.

Uma das formas de se combater esse processo destrutivo é através do aumento do teor de matéria orgânica no solo (MOS). A Figura 5 apresenta a estruturação produzida pela matéria orgânica com a gibbsita. Como pode ser observado na referida figura, a MO possui a parte interna altamente estabilizada (estrutura gráfitica) e a superfície funcionalizada. Essas funções fenóis e ácidos carboxílicos aromáticos, podem se dissociar produzindo centros de cargas negativas. As cargas residuais de natureza negativa podem reter ou trocar íons, predominantemente cátions, na maioria dos casos nutrientes minerais para as plantas, como

cálcio, magnésio e potássio. Portanto, além de estruturar os solos, a MO aumenta a CTC dos mesmos (MAIA et al., 2002).

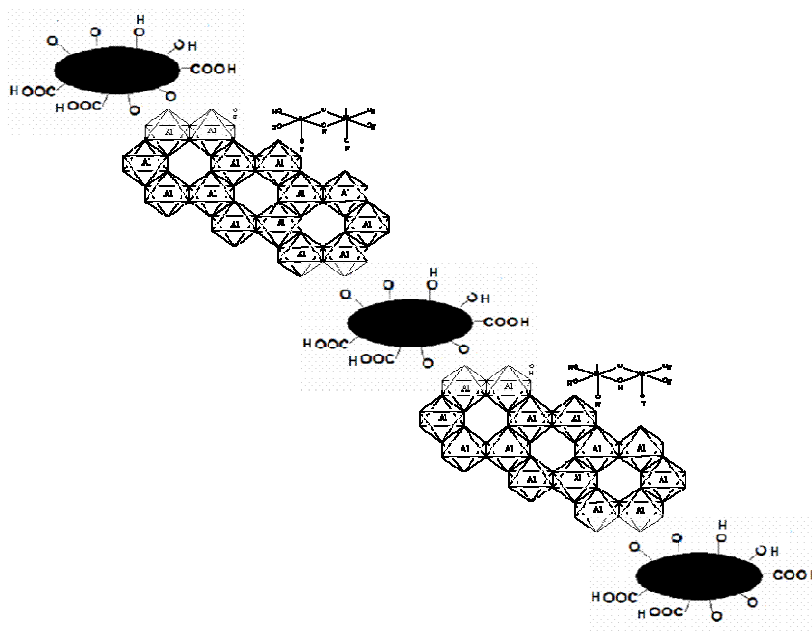


Figura 5. Exemplo de estruturação do solo produzida pela matéria orgânica com a gibbsita (Fonte: NICOLINI, 2009)

O estudo do solo é complexo e métodos convencionais de investigação são lentos e de pequena abrangência. Por outro lado, análises por técnicas espectroscópicas, em especial com espectrorradiômetros portáteis, são rápidas, não exigem preparo das amostras e podem ser realizadas tanto em laboratório quando no campo.

Os espectrorradiômetros utilizados nas análises podem ser transportados pelos próprios operadores, embarcados em aviões e/ou satélites, ou acoplados a máquinas agrícolas. As informações captadas pelos sensores contidos no espectrorradiômetro, permitem conhecer, as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos (VISCARRA ROSSEL et al., 2009) favorecendo a agricultura de precisão.

A agricultura de precisão tem como objetivo principal aumentar a eficiência das áreas cultivadas através do gerenciamento das atividades agrícolas. Ela combina tecnologias modernas com agricultura industrial, visando garantir alta produtividade com manejo adequado dos solos, insumos e culturas (AGRICULTURE & ECONOMICS, 2008).

A análise do comportamento dos solos ajuda a entender e solidificar o conhecimento a respeito das interações entre a radiação eletromagnética, os constituintes químicos do solo e

a interferência dos constituintes mineralógicos cristalinos, dispostos em partículas de diferentes tamanhos. Permite conhecer as potencialidades do solo ao quantificar a energia que, ao incidir sobre ele, é refletida. Os dados são obtidos em gráficos que relacionam a refletância em função do comprimento de onda, e são conhecidos como curva de refletância espectral, cujas “feições” estão associadas às características físico-químicas e mineralógicas do solo (BEN-DOR et al., 2006). As variações espectrais, conhecidas por “feições espectrais” apresentam características diferenciadas para cada tipo de solo e são produzidas em consequência de processos eletrônicos e vibracionais das moléculas (MADEIRA NETO, 2001). A composição mineral, teor de argila, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro, distribuição granulométrica e umidade são algumas das informações que podem ser obtidas pelas curvas espectrais (BEN-DOR, 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2006; GALVÃO et al., 2008).

Apesar do enorme potencial das técnicas espectrorradiométricas não é conhecida sua aplicação em solos cujas características são encontradas na região sudoeste do Paraná. Ou seja, solos com altos teores de argila, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro. Por isso, o propósito deste trabalho é estudar a correlação de dados de análises físico-químicas e espectroscópicas de laboratório com dados obtidos em campo, por espectrorradiômetro portátil, com vistas à aplicação na agricultura de precisão. Pretende-se também, contribuir com atribuições químico-estrutural das absorções de radiações eletromagnéticas na faixa do espectro em estudo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Rocha que originou o solo

A região sudoeste do Paraná pertence à formação rochosa da Serra Geral, Grupo São Bento. Segundo observações petrográficas realizadas por PICCIRILO & MELFI (1988), a formação rochosa da região corresponde a um pacote de derrames basálticos litologicamente constituídos por rochas de natureza básica, e mais restritamente ácida, dispostas em derrames horizontais ou subhorizontais que formam dois conjuntos distintos. O primeiro constitui-se de basalto toleítico, de cor cinza a preto, e assinala o topo de cada derrame ou a base do derrame sobrejacente. O segundo encontra-se intercalado neste pacote, e é constituído por basalto andesito que exibe cores um pouco mais clara. O basalto toleítico recebeu este nome porque a primeira amostra da rocha foi encontrada nas colinas de Tholey na Alemanha. É uma rocha ígnea de características máficas e elevada densidade. Pode conter cristais de quartzo, olivina e vários minerais acessórios, com destaque para os óxidos de ferro e titânio. É a rocha que cobre a maior parte da superfície da crosta terrestre, sendo caracterizada por conter menos óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) em proporção ao conteúdo de  $\text{SiO}_2$  (MAITRE et al, 2005).

A denominação basalto andesito surgiu porque este tipo de rocha é muito comum nas montanhas dos Andes. É uma rocha magmática composta essencialmente por feldspatos e minerais máficos. Devido a menor concentração de sílica apresentam caráter de intermediário básico a ácido (MAITRE et al, 2005). Na Figura 6 são apresentadas amostras da rocha.

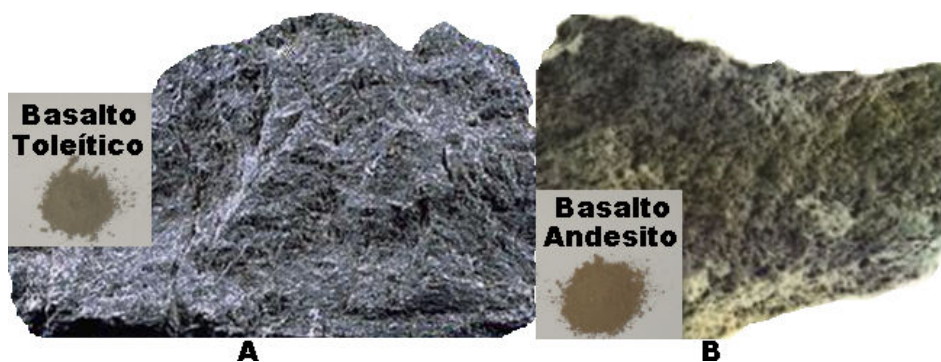


Figura 6. (A) lasca e pó da amostra de rocha-basalto toleítico (B) lasca e pó da rocha-basalto Andesito



## 2.2 Elementos e Processos de Formação do Solo

O solo é um sistema trifásico, constituído por frações sólida, líquida e gasosa, sendo aproximadamente 50 % de matéria sólida 25 % de ar e 25 % de água (SUGUIO, 1980). À fase sólida compreende uma fração mineral e uma fração orgânica. A fração mineral que, normalmente, representa mais de 70%, é constituída por minerais primários (quartzo e feldspatos entre outros) e por minerais secundários tais como: minerais de argila, óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , silicatos e aluminossilicatos. A fração orgânica é formada por húmus (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas).

Forma-se a partir da fragmentação e alteração química das rochas e permuta matéria e energia com o meio envolvente. Contêm sais minerais dissolvidos na água intersticial, seres vivos, microrganismos que colonizam os minerais e rochas em decomposição. Representa a camada mais superficial da crosta terrestre. Dependendo da composição do material, da rocha de origem, da ação exercida pelos organismos e pelo clima formam-se solos com características diferentes.

A composição do solo, tamanho de partícula e mineralogia, depende da natureza do material de origem e do grau de alteração sofrida pela rocha. Solos jovens refletem a composição elementar da rocha, enquanto que solos maduros (muito intemperizados) apresentam pouquíssimos vestígios da rocha original (SPOSITO, 1989). A Figura 7 apresenta os estágios de formação do solo devido ao intemperismo.

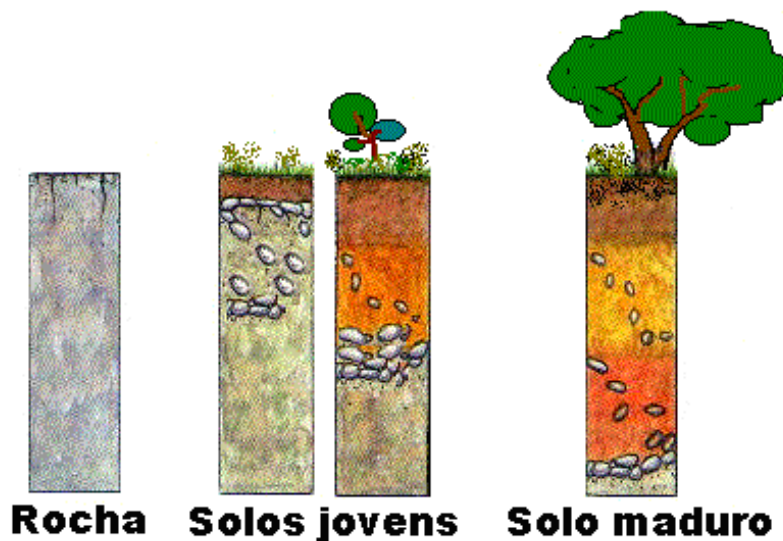


Figura 7. Estágios de formação do solo devido ao intemperismo (Fonte: Adaptada de <http://www.cnpab.embrapa.br/educação>)



O intemperismo envolve processos físico, químico e biológico. O físico ocorre principalmente por processos mecânicos e tem como causas: crescimento de cristais em poros ou rachaduras, insolação e alívio de pressão. Um dos casos de crescimento de cristais é verificado quando a água que percola ao longo de fissuras e entre os grãos e cristais das rochas sofre congelamento. O congelamento ocasiona um aumento de até 9% no seu volume provocando a ruptura. Processos análogos devem-se à cristalização de sais em regiões de clima árido. O crescimento de cristais de sal, inicialmente dissolvidos nas águas intersticiais ou que percolam fraturas, pode eventualmente causar a desagregação das rochas.

O intemperismo por insolação ocorre em regiões com grandes amplitudes de variações térmicas. As rochas expandem-se e contraem-se em virtude dessas variações de temperatura. A maioria das rochas possui condutibilidade térmica muito baixa de modo que se estabelece gradiente de temperatura entre a superfície e o interior, quando uma rocha é aquecida. Com o aquecimento, a superfície da rocha se expande mais que seu interior, podendo produzir seu fraturamento. A composição da rocha também pode contribuir para a sua fragmentação. Por exemplo, a expansão volumétrica do quartzo, por efeito de temperatura, é três vezes superior à do feldspato. Além disso, quartzo e feldspato se expandem de modo completamente anisotrópico, com expansão ao longo de um eixo cristalográfico até 20 vezes superior que ao longo de outros eixos (SUGUIO, 1980).

O alívio de pressões ocorre devido às propriedades elásticas das rochas e por elas estarem comprimidas pelo peso de rochas superpostas. Quando as rochas de cima são gradualmente intemperizadas e erodidas, a pressão exercida é aliviada. Então as rochas expandem-se e frequentemente provocam fraturas. Esse alívio de carga pode ocasionar o aparecimento de esfoliações ou pseudo-estratificações próximas à superfície que acompanham o relevo do terreno. Quando as fraturas de alívio de pressões estão abertas, são suscetíveis ao maior alargamento por dissolução, por percolação de água pluvial e outros processos de intemperismo (LEROUEIL & VAUGHAN, 1990).

Uma das consequências dos processos de intemperismo físico é a diminuição do tamanho da partícula do mineral. Quanto menor a partícula maior será a área de exposição e maior a atividade, uma vez que, frações finas como argilas e óxidos possuem grande afinidade pela água e por elementos nela dissolvidos.

O intemperismo físico contribui para o intemperismo químico que acontece quando o equilíbrio do conjunto de íons que constituem os minerais é rompido e ocorrem reações

químicas que conduzem a um arranjo mais estável em suas novas condições (o equilíbrio físico-químico determina que todas as substâncias estejam presentes na forma de fases, que sejam estáveis sob determinadas condições de temperatura e pressão). A água é o principal agente do intemperismo químico. Poucos minerais formadores de rochas reagem com a água pura, porém, as águas pluviais e subterrâneas são frequentemente ácidas. A água da chuva, em vez de ser neutra ( $\text{pH}=7$ ), possui  $\text{pH}\leq 6$ , pelo fato de dissolver o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{SO}_2$  e o  $\text{NO}_2$  atmosférico. Além disso, o pH do solo é frequentemente diminuído pela presença de ácidos húmicos produzidos por processos biológicos de degradação de vegetais. No intemperismo químico os minerais das rochas são atacados e decompostos, dando origem a novos minerais e a solutos que migram pelas fraturas da rocha causando mudanças profundas, dissolvendo ou alterando os minerais de formação e produzindo camadas de silicatos e óxidos minerais (SPOSITO, 1989).

Os principais tipos de reações químicas que costumam ocorrer durante o intemperismo químico das rochas são: dissolução, hidratação e oxidação/redução. A dissolução é geralmente o primeiro estágio de intemperismo químico. O volume de material dissolvido depende da quantidade de água envolvida e da solubilidade do mineral. Os carbonatos estão entre os materiais mais solúveis (SUGUIO, 1980).

A hidratação consiste na adição de água ao mineral. Os óxidos de ferro, por exemplo, absorvem água e são transformados em hidróxidos de ferro. O tipo de óxido de ferro presente no solo afeta a estabilidade dos complexos com a matéria orgânica devido à variação na cristalinidade, característica que influencia a área superficial específica e a existência de ligantes lábeis disponíveis para propiciar interações com a matéria orgânica. No caso de argilominerais como a caulinita, a cristalinidade do mineral, tamanho do cristal e sua área superficial depende, entre outros aspectos, da substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do mineral podendo também afetar a estabilidade dos complexos (INDA JR et al., 2007).

A hidrólise é uma reação química entre os íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  da água e os íons do mineral. Ela proporciona a reação lenta dos minerais com a água dando lugar à formação de novos minerais. Os íons liberados por hidrólise durante o intemperismo superficial das rochas cristalinas seguem diferentes vias. Uns são removidos sendo transportados pela água ao longo dos declives, enquanto outros entram nas estruturas de minerais de neoformação, ou minerais de transformação, ficando retidos nos produtos residuais, formando os solos

(GOMES, 1986). Os produtos do intemperismo são principalmente: argilas, óxidos e óxidos-hidróxidos metálicos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , e  $\text{CaCO}_3$  que podem ser encontrados no solo como componentes, separados ou combinados com a matéria orgânica.

O potencial de oxidação-redução afeta a capacidade migratória de íons. Ele depende do  $\text{O}_2$  e da matéria orgânica. O nível da água subterrânea forma o limite entre o ambiente oxidante e o ambiente redutor. Se em um lugar existe excesso de matéria orgânica na zona arejada, acima do nível de água subterrânea, pode ocorrer, temporariamente, um ambiente redutor. A velocidade da lixiviação iônica durante a intemperização depende do pH, do potencial de oxidação-redução (manifestado principalmente em relação ao Fe e Ti, que são imóveis em ambientes oxidico), da fixação de  $\text{K}^+$  nos minerais argilosos, da reação com matéria orgânica e do potencial iônico dos elementos. Geralmente o  $\text{Ca}^{+2}$  é mais móvel do que o  $\text{Mg}^{+2}$ , o  $\text{Na}^+$  invariavelmente mais móvel do que o  $\text{K}^+$ , sendo este particularmente fixado nos espaços entre camadas estruturais dos minerais argilosos de neoformação. O  $\text{Fe}^{+3}$  e o  $\text{Al}^{+3}$  são menos móveis (GUIMARÃES, 2006).

No intemperismo biológico, a ação de cunha das raízes das árvores ou a escavação por animais facilita a atuação dos processos de intemperismo físico e químico. Porém, o aspecto mais importante do intemperismo biológico é a presença de matéria orgânica vegetal em degradação (húmus) na formação dos solos. O húmus é muito importante na conservação da umidade do solo que por sua vez acelera os processos de intemperismo químico. Outro agente importante do intemperismo biológico é o trabalho de reciclagem promovido pelas bactérias.

O intemperismo é um processo natural e lento de fornecimento de nutriente às plantas. O processo de decomposição de resíduos, embora rápido, normalmente não é suficiente para equilibrar as perdas nos agrossistemas porque as quantidades de restos culturais depositados na superfície do solo ou decorrente da decomposição das raízes são, quase sempre, inferiores àquelas introduzidas no ecossistema natural (KAISER et al, 2008).

A composição e estrutura da rocha e os processos de intemperismo são os principais condicionantes da quantidade e qualidade dos nutrientes minerais do solo. As principais fontes naturais de nutrientes das plantas são os minerais primários das rochas e os resíduos orgânicos. Os processos de intemperismo e decomposição normalmente não são suficientes para o desenvolvimento das plantas. A quantidade e qualidade de nutrientes originários da decomposição de materiais orgânicos é função da composição bioquímica dos vegetais, das

propriedades físico-químicas e mineralógicas do solo, de condições climáticas e topográficas do local (KAISER et al, 2008).

A espessura da camada intemperizada é proporcional à duração do efeito do intemperismo. Durante um milhão de anos a espessura da camada pode variar entre 10 - 100 metros. A natureza da rocha mãe através da composição mineral e da textura, também influencia nos processos e produtos do intemperismo. A caulinita se forma mais facilmente no produto de intemperismo de rochas ácidas e em locais de grande pluviosidade e boa drenagem. O Quadro 1 apresenta os estágios de intemperismo no solo.

*Quadro 1. Estágios de intemperismo do solo (SPOSITO, 1989)*

<b>Intemperismo</b>	<b>Minerais característicos na fração argila do solo</b>	<b>Condições físicas e químicas características do solo</b>	<b>Ocorrências características do perfil do solo</b>
<b>Estágio primitivo</b>	Gesso, carbonatos, olivina/pyroxeno/anfibólio, $\text{Fe}^{2+}$ em estruturas de micas, e feldspatos	Baixos teores de água e húmus, lixiviação limitada, ambientes redutores, e tempo limitado para intemperismo.	Solos minimamente intemperizados em todo o mundo, principalmente nas regiões áridas, com baixas precipitações
<b>Estágio intermediário</b>	Quartzo, mica/illita, vermiculita/clorita, e esmectita	Retenção de Na, K, Ca, Mg, $\text{Fe}^{2+}$ , e sílica; alcalinidade e lixiviação não efetiva; rochas ígneas ricas em Ca, Mg, e $\text{Fe}^{2+}$ , silicatos facilmente hidrolisáveis; e transporte de sílica para a zona de intemperismo.	Solos de regiões temperadas desenvolvidos sob grama ou árvores, i.e., as maiores áreas de solos agricultáveis do mundo.
<b>Estágio avançado</b>	Caulim (caulinita) óxido de alumínio (gibbsita), óxidos de ferro (goetita, hematita), óxidos de titânio (anatase, rutilo) (ilmenita).	Remoção de Na, K, Ca, Mg, $\text{Fe}^{2+}$ e sílica; lixiviação efetiva pela água; pH baixo; e dispersão de sílica	Solos intensamente intemperizados nos trópicos úmidos, frequentemente caracterizados como ácidos e de baixa fertilidade

Em regiões tropicais e subtropicais, como a dos solos em estudo, onde as estações secas e úmidas se alternam, devido à hidrólise acentuada, os minerais primários liberam elementos químicos como: K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si. Com mobilidades diferenciadas, tais elementos podem ser arrastados pelas águas ou se recombinarem em minerais argilosos. Em ambientes com boa drenagem, o ácido silícico e os cátions solúveis das rochas são removidos e os produtos do intemperismo são enriquecidos em alumínio promovendo a formação da caulinita. Nos locais em que a drenagem é ainda melhor ou onde o processo de intemperismo é mais prolongado, mais o ácido silícico pode ser removido e mais alumínio pode ser concentrado produzindo gibbsita.

Muitos minerais são quimicamente reativos na interação com íons metálicos ou íon  $H^+$ . Sua reatividade se deve às cargas presentes na superfície. As cargas negativas estão, usualmente, nas camadas de silicatos e as cargas positivas são encontradas nos espaços entre lamelas ou estão localizadas onde os cátions trocáveis são adsorvidos (GUIMARÃES, 2006). A carga elétrica negativa das partículas de húmus pode se ligar a carga elétrica positiva das partículas argilosas, ou a ligação pode se fazer entre dois locais com carga elétrica negativa através de cátions como: Fe, Al, Mn e Cu (CHEMKEYS, 2008).

### 2.3 Distribuição granulométrica do solo

A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência permitem obter a função denominada distribuição granulométrica do solo. O Quadro 2 apresenta a designação das frações granulométricas nos solos.

*Quadro 2. Designação das frações granulométricas (Fonte: Adaptada de ABREU, 1973; GOMES, 1986; ABNT/NBR 6502, 1995)*

Dimensões das frações granulométricas	Diâmetro das partículas (mm)
Areia grossa	0,5 – 1
Areia fina	0,1 - 0,2
Silte grossa	0,05 - 0,1
Silte fina	0,01 - 0,02
Argila grossa	0,005 - 0,01
Argila fina	0,001 - 0,002
Colóide grosso	0,0005 - 0,001
Colóide fino	0,0001 - 0,0002

Para a realização de análises espectroscópicas é importante conhecer a distribuição granulométrica e as porcentagens de argila, silte e areia constituinte de cada solo, uma vez que a refletância dos solos é influenciada pela distribuição granulométrica de suas partículas. Solos argilosos, em geral, são mais escuros diminuindo a intensidade de refletância em relação aos solos arenosos. Além disso, solos com maior teor de argila retêm mais água absorvendo grande parte da energia eletromagnética incidente (BEN-DOR et al., 2002). Quanto maior a partícula (areia) maior a refletância e quanto menor a partícula (argila) menor a refletância do solo (MADEIRA NETO, 2001).

A areia contida no solo é o produto da desagregação do quartzo largamente disseminado de rochas ácidas. É um mineral persistente ao intemperismo, sendo a única forma de sílica estável abaixo de 870°C (ABREU, 1973). A composição química do quartzo é essencialmente constante, sem substituição isomorfa. É um dos minerais mais abundantes porque é duro e não apresenta clivagem, sendo ultra-estável sob condições superficiais de baixa pressão e baixa temperatura (SUGUIO, 1980).

A ABNT/NBR 6502 (1995) sobre rochas e solos define silte como solo que apresenta baixa ou nenhuma plasticidade e exibe baixa resistência quando seco. É constituído predominantemente por quartzo e pode ser carregado a longas distâncias pelo ar. Enquanto as argilas resultam da erosão química, o silte é produzido pelo esmigalhamento mecânico das rochas devido a ação de geleiras, erosão eólica ou erosão devido as águas. Altas frações de silte formam solo com baixa plasticidade e baixa resistência.

As argilas são compostas essencialmente de partículas finíssimas de um ou mais argilominerais. Algumas argilas contêm metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Sua característica marcante é a plasticidade (quando úmidas, moldam-se facilmente e quando secas apresentam coesão suficiente para construir torrões dificilmente desagregáveis pela pressão dos dedos). Em geral, comportam-se como colóides liofóbicos, são menos estáveis, não adsorvem o meio dispersante e desenvolvem viscosidade reduzida (CHEMKEYS, 2008).

O diagrama triangular de Feret (Figura 8) representa a distribuição granulométrica dos solos. No triângulo cada área corresponde um determinado grupo textural com três classes: areia, silte e argila. A soma das porcentagens destas três frações é 100% e conduz a um ponto no interior do triângulo.

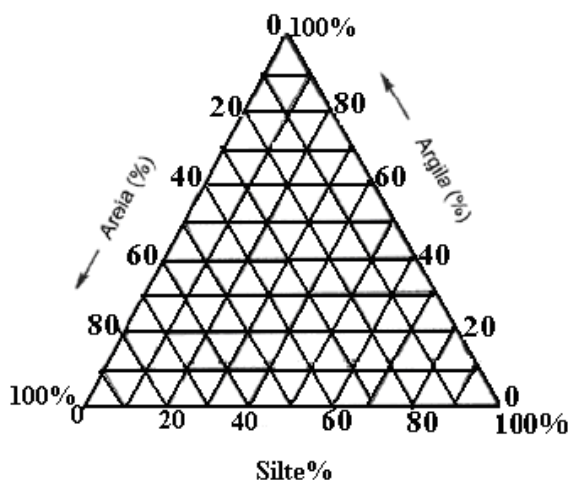


Figura 8. Diagrama triangular de Feret (Fonte: Adaptado de UFJF- mecânica dos solos)

A caulinita é o mineral de argila mais encontrado nos solos brasileiros. Ela ocorre principalmente em regiões com abundante precipitação, boa drenagem e solos ácidos. É caracterizada pela razão molecular  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  inferior à que se verifica em outros minerais argilosos, revelando a remoção ou exclusão de silício durante o processo de intemperismo. A razão molecular  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $K_i$ ) é frequentemente utilizada como indicador do grau de alterações sofridas pelos solos. A possibilidade de estimar com relativa precisão as razões entre caulinita e gibbsita nas coberturas latossólicas é um fator importante para a discriminação dos estágios evolutivos dos solos, parâmetro dificilmente identificável no campo, pois não se relaciona com nenhum indicador morfológico. Deste modo, a razão  $K_i$  vem sendo estudada e modernizada através de dados de refletância difusa, mais especificamente das absorções devidas à caulinita e à gibbsita (FERNANDES et al., 2004, GALVÃO et al., 2008).

## 2.4 Comportamento Espectral dos solos

A expressão comportamento espectral tem sido atribuído ao estudo da refletância espectral de recursos naturais, tais como: vegetação, solos, minerais, rochas, água, etc. Em termos mais abrangentes, estudar como um objeto se comporta espectralmente, deve contemplar os três fenômenos que ocorrem após a incidência da radiação eletromagnética sobre um dado objeto: reflexão, transmissão e absorção. Sabe-se que, pelo princípio da conservação de energia, a radiação eletromagnética quando incide sobre a superfície de um material terá parte dela refletida por esta superfície, parte absorvida pelos átomos ou moléculas e parte,

podendo ser transmitida, caso a matéria exiba alguma transparência (MENESES, 2001). A medida quantitativa da intensidade de qualquer um dos tipos conhecidos de radiação eletromagnética emitida pelo sol ou por uma fonte artificial como a lâmpada, é denominada radiometria. Ela pode ser obtida tanto em análises de laboratório quanto de campo, por espectrorradiômetro portátil, ou por sensores colocados a bordo de aviões ou satélites artificiais. A radiação se propaga no espaço sob forma de fluxo que ao incidir sobre o solo, leva à observação de bandas específicas de absorção/reflexão dependendo dos tipos e quantidades de estruturas químicas, físicas e mineralógicas do solo (DEMATTE et al., 2004, 2005; BEN-DOR, et al., 2006). O resultado é um gráfico da refletância espectral, em função do comprimento de onda, conhecido como curva de refletância espectral, cujas feições estão associadas ao teor de matéria orgânica; água; estruturas minerais e óxidos, especialmente de ferro (VISCARRA et al., 2006). A Figura 9 apresenta algumas curvas de refletância espectral características de solos.

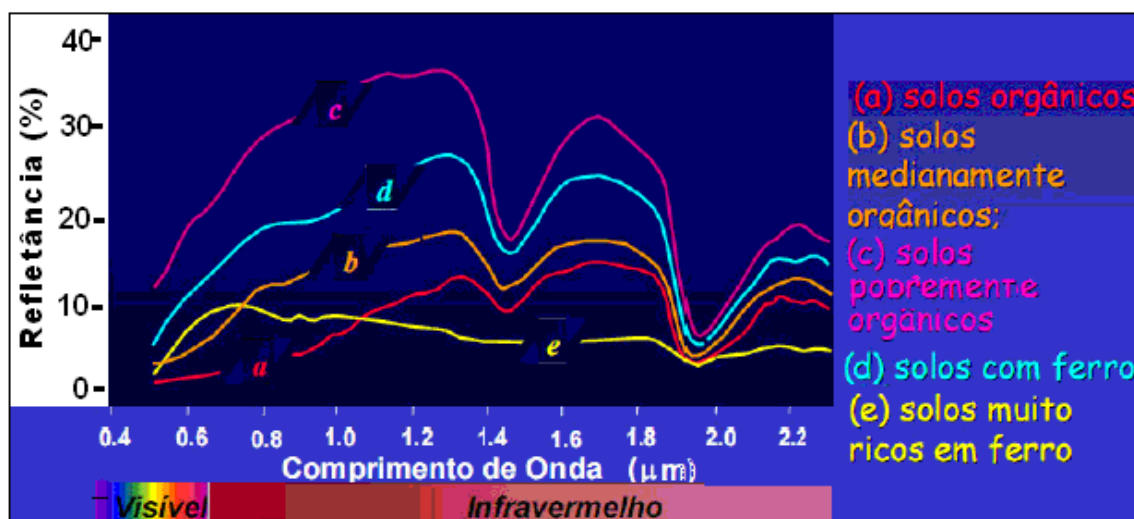


Figura 9. Curva de refletância espectral dos solos (Fonte: Curso de Extensão - Sensoriamento Remoto, UFBA, 2009)

As características físico-químicas do solo definirão quais qualidades de radiação eletromagnética serão submetidas aos processos específicos, bem como em que intensidades serão refletidas, transmitidas ou absorvidas. A caracterização de como e de quanto um objeto reflete de radiação eletromagnética pode ser feita em diversos níveis e formas. Os níveis são referentes à aquisição de dados e pode ser de laboratório, campo, aéreo e orbital. Em cada um destes níveis podem ser adotadas variadas formas, as quais incluem as chamadas geometrias de iluminação e de visada. A primeira se refere ao posicionamento espacial da



fonte de radiação eletromagnética em relação ao objeto, enquanto a segunda se refere ao posicionamento espacial do sensor (PONZONI & SHIMABUKURO, 2007).

Os níveis e as formas condicionam as caracterizações tornando seus resultados específicos para as situações nas quais foram concebidos. Este fato torna imprescindível que em qualquer caracterização da refletância espectral de um objeto, sejam bem descritas as condições de iluminação e visada adotadas, tanto no que se refere ao domínio espacial, espectral, temporal e suas geometrias (PONZONI et al., 2007). As feições espectrais são produzidas em consequência de processos eletrônicos e vibracionais. A radiação eletromagnética mais familiar é a própria luz do sol. O sol emite não apenas luz visível, mas também radiação ultravioleta na faixa do ultravioleta, infravermelho e micro ondas (MENESES, 2001). A Figura 10 apresenta os comprimentos de onda do espectro eletromagnético utilizados na pesquisa.

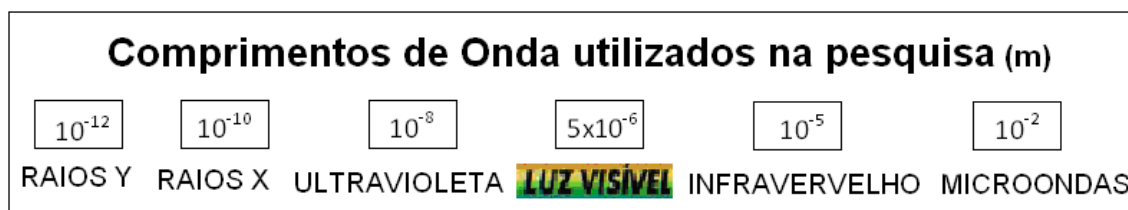


Figura 10. Comprimentos de onda (em m) utilizados na pesquisa

A energia do sol atravessa a atmosfera atingindo a superfície da Terra, parte desta energia retorna, sem alterar o comprimento de onda, sendo captada pelo sensor. Nessa trajetória ela interage com gases da atmosfera e com materiais localizados na superfície. A refletância registra o fluxo de radiação refletida pelo solo em relação ao fluxo incidente, expressando deste modo, as propriedades intrínsecas dos mesmos (PONZONI et al., 2007). Como os solos apresentam diferentes constituintes, eles podem ser identificados, e em certos casos, quantificados pela sua “assinatura espectral”. Assinatura espectral é a intensidade relativa com que cada estrutura química reflete ou emite a radiação eletromagnética nos diversos comprimentos de onda. É única para cada substância química. Funciona como uma impressão digital que permite sua identificação.

As intensidades dos fluxos são quantificadas por sensores. O sensor é composto por um sistema óptico, pelo qual a radiação penetra em direção ao instrumento; um sistema de dispersão ou filtros que seleciona ou diferencia a radiação eletromagnética incidente em

diferentes faixas de comprimento de onda, e outro sistema óptico pelo qual a radiação é direcionada para detectores, que serão os responsáveis em quantificar as intensidades dos fluxos incidentes sobre eles. A quantificação em primeira instância é feita através da diferença de potencial gerada no sensor que é transformada em potência por unidade de área. O sensor tanto pode ser utilizado para obter informações de longas distâncias (os que se encontram a bordo de satélites), quanto a poucos metros da superfície terrestre ou em laboratório. Pode ser um radiômetro ou um espectrorradiômetro. Normalmente um espectrorradiômetro apresenta melhor resolução que um radiômetro (PONZONI & SHIMABUKURO, 2007). Os principais componentes físicos e químicos dos solos, que determinam seu comportamento espectral são: cobertura vegetal verde, cobertura vegetal seca, rugosidade, umidade do solo, matéria orgânica intrínseca, granulometria, óxidos de ferro  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mineralogia de argilas, material de origem e outros constituintes mineralógicos (BEN-DOR, et al., 2006).

São denominados métodos espectroscópicos os levantamentos de dados físico-químicos que utilizam a transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente na amostra. A base da espectroscopia é a interação da radiação eletromagnética com as estruturas químicas constituinte da amostra. Em 1859, os cientistas Gustav Robert Kirchhoff e Robert Wilhelm Bunsen, observaram que cada elemento químico tem seu espectro característico (HALLIDAY et al., 2009). Deste então, a espectroscopia é muito utilizada no estudo da estrutura química de espécies inorgânicas ou grupos funcionais de substâncias orgânicas.

A técnica que tem a função de medir, em diferentes comprimentos de onda, a energia eletromagnética que ao incidir sobre uma superfície sofre os processos de reflexão/absorção, é denominada espectrorradiometria. A Figura 11 representa a interação da radiação eletromagnética com o solo. As características das substâncias são obtidas pela análise das feições espectrais dos solos, e são consequência de processos eletrônicos e vibracionais das moléculas e átomos.

As análises com espectrorradiômetro podem ser realizadas tanto em laboratório quanto no campo. Quando realizadas em laboratório, sob condições bastante controladas, o valor de refletância em cada comprimento de onda é função direta da composição química e física do solo, o que permite avaliar algumas características da sua natureza, tais como composição e arranjo dos seus componentes. Para as análises no campo é preciso tomar alguns cuidados especiais em função dos interferentes atmosféricos. Além do caráter não destrutivo e a rapidez de análise, as técnicas espectrorradiométricas se destacam porque em muitos casos,

os dados podem ser obtidos por espectros-imageadores instalados a bordo de satélites artificiais ou em plataformas estabilizadas, tornando-se uma das técnicas mais promissoras no estudo dos solos (GALVÃO et al., 2008).

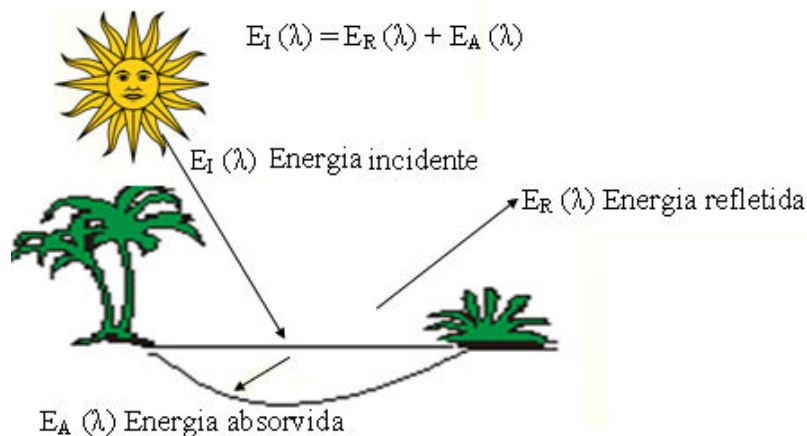


Figura 11. Interações da energia eletromagnética com o solo (Fonte: Adaptado de Curso de Extensão - Sensoriamento Remoto, UFBA, 2009)

A espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (DRIFT) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, em diferentes compostos o que permite a obtenção de informações estruturais úteis (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000). Permite obter valiosas informações sobre a natureza e posição dos grupamentos funcionais na MOS além de servir para avaliar os efeitos dos extratores químicos utilizados e o grau de pureza alcançado através dos processos de purificação (STEVENSON, 1994). Conforme implícito acima, pureza para MOS não tem o mesmo significado de pureza química no sentido de um único tipo de molécula. Pureza aqui, refere-se a representatividade da amostra. Ou seja, a não alteração dos componentes químicos ao se extrair e isolar uma amostra. No mesmo sentido, constituição se refere aos teores de determinadas funções na composição da amostra.

Apesar de aparentemente simples, a espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta-visível (DRUV-VIS) é muito útil na caracterização dos mais variados grupos atômicos, moléculas e conjunto de moléculas, em amostras complexas como as de solo. Os elétrons de ligações químicas, ao absorverem energia adequada, na faixa do ultravioleta-visível (~190-800 nm), são promovidos a níveis mais altos de energia (SKOOG et al., 1992).

Os RaiosX podem ser definidos como radiação eletromagnética de comprimento de onda entre  $\sim 10^{-5}$  a  $\sim 10^{-2}$  Å, cuja emissão característica é resultante da excitação dos elementos da amostra, por uma fonte de RaiosX, ao promover elétrons das vizinhanças dos núcleos atômicos a níveis superiores de energia. A absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Esta radiação pode ser produzida por desaceleração de elétrons de alta energia, transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos, decaimento radiativo e através da aceleração de elétrons em órbitas circulares (síncrotron). A difração de RaiosX (DRX) é indicada na determinação das fases cristalinas presentes em solos, pois na maior parte dos sólidos (cristais) o átomo se ordena em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos RaiosX. O uso desta técnica se torna ainda mais indicado por reportar a forma como os elementos químicos, presentes no material, estão ligados (ALBERS et al., 2002).

A fluorescência de RaiosX (XRF) é uma ferramenta dinâmica e extremamente útil para a determinação qualitativa e quantitativa da presença de elementos químicos em amostras de solo. A técnica oferece a vantagem de poder analisar vários elementos de uma só vez, e em conjunto com a difração de RaiosX (XRD) representa uma valiosa combinação para identificação de espécies inorgânicas. As análises de fluorescência de RaiosX são muito utilizadas em solos por dispensarem preparação mais elaborada das amostras (GUIMARÃES, 2006).

Espectroscopia Mössbauer ou efeito Mössbauer, consiste no uso de radiação gama (alta energia) para observar transições nucleares. Rudolph Ludwig Mössbauer, durante o seu doutorado em 1957, foi o primeiro a observar o efeito que leva o seu nome. Em 1961 recebeu o Prêmio Nobel de Física pela descoberta. A espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  permite o estudo de materiais portadores de ferro por decaimento para o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$ . Este isótopo, que apresenta abundância de 2,14% com relação a todo o ferro disponível na natureza tem o  $^{57}\text{Co}$  como isótopo-fonte. Dessa forma, o  $^{57}\text{Fe}$  está em um estado excitado, e emite três fótons- $\gamma$  de energias 14,4 keV, 123 keV e 137 keV no processo de decaimento para o estado fundamental. O fóton de 14,4 keV é o de interesse na espectroscopia. O efeito Mössbauer se baseia no fato de que um núcleo incorporado na estrutura atômica de um sólido, e que apresenta estados de energia excitados de baixa energia e de tempo de vida média longos, pode emitir ou absorver radiação  $\gamma$  sem recuo, uma vez que nesta situação, a incorporação do núcleo em uma rede cristalina possibilita a

redução da energia de recuo a taxas menores que a energia de vibração quantizada da rede. Isso resulta em um aumento da probabilidade de emissão de um fóton- $\gamma$  característico do decaimento radioativo entre determinados níveis de energia nucleares sem perdas do valor quantizado. Esta probabilidade se deve também à temperatura e propriedades vibracionais do sólido em que o núcleo Mössbauer está inserido. As alterações de energia dos níveis eletrônicos e nucleares ocorrem devido à existência das interações de campos elétricos e magnéticos com os momentos nucleares. As interações envolvem variações de energia tipicamente da ordem de  $10^{-8}$  eV e são chamadas interações hiperfinas. As interações hiperfinas de interesse para a espectroscopia nuclear são: (a) monopolar elétrica, (b) quadrupolar elétrica e (c) dipolar magnética. A interação magnética ocorre pelo acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo com o campo magnético gerado pelos elétrons, enquanto que a interação elétrica ocorre pelo acoplamento entre os momentos de quadrupolo do núcleo com o gradiente de campo elétrico. Devido a essas interações, o núcleo Mössbauer pode ser utilizado como uma sonda que reage à ação dos campos da vizinhança. Do ponto de vista espectroscópico, as informações obtidas das energias das transições nucleares permitem acessar a natureza e as grandezas físicas que agem sobre o núcleo. A emissão gama, numa transição de estado nuclear, é observada em todos os núcleos com número de massa maior que cinco e geralmente ocorre após outro decaimento nuclear alfa ou beta. Se o fóton emitido atinge um núcleo idêntico ao núcleo emissor no estado fundamental ele poderá ser absorvido produzindo uma excitação para um estado com energia igual àquela do núcleo emissor antes do decaimento. Numa situação física real, além da incerteza relacionada com o princípio de Heisenberg, a energia do fóton dependerá de fatores como o estado de ligação do átomo que contém o núcleo emissor e a forma com que ele responde ao decaimento. A absorção do fóton, por sua vez, dependerá da situação de movimento relativo entre os núcleos absorvedor e emissor, da direção de propagação do fóton, entre outras. Para a fração de núcleos atômicos que não sofre recuo, a energia é transferida para toda a matriz do sólido. A proporção de núcleos que se mantêm fixos na emissão gama depende da energia da transição, da natureza do sólido e da temperatura. A probabilidade de ressonância depende do tempo de vida da transição nuclear. As energias dos níveis envolvidos na transição em um núcleo não livre, ainda que este não sofra recuo em uma emissão gama, podem ser alteradas por interações entre campos elétricos ou magnéticos da vizinhança denominadas interações hiperfinas e podem promover deslocamentos e desdobramentos dos níveis de energia do núcleo atômico (DRAGO, 1977; FABRIS & DAVID, 2002; PEREIRA, 2010). A

Figura 12 apresenta as interações hiper finas no  $^{57}\text{Fe}$ .

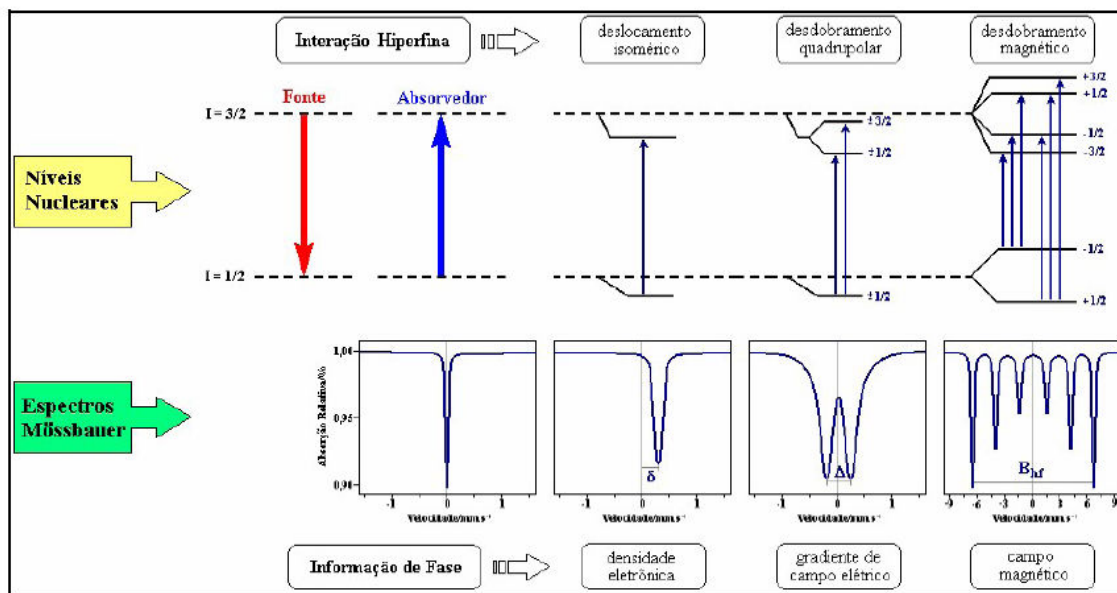


Figura 12. Interações hiperfinas no  $^{57}\text{Fe}$  (Fonte:Pereira,2010)

Na Figura 12, são representados também os parâmetros Mössbauer. O significado físico de cada parâmetro será descrito na sequência.

1) *deslocamento isomérico ( $\delta$ )* = ocorre em consequência das interações coulombianas entre o núcleo carregado positivamente e os elétrons carregados negativamente. Como o tamanho do núcleo no estado excitado difere do seu tamanho no estado fundamental, as energias de interação coulombiana são diferentes, e por isso, o deslocamento isomérico é uma medida da densidade dos elétrons no núcleo e produz informações úteis sobre o estado de oxidação do ferro. O deslocamento isomérico é expresso em unidades de velocidade, mm/s (FABRIS & DAVID, 2002).

2) *desdobramento quadrupolar Elétrico ( $\Delta E_Q$ )* = é causado pela interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico. O núcleo de ferro no estado excitado apresenta duas possíveis orientações de spin 3/2 em um gradiente de campo elétrico com energias ligeiramente diferentes.

3) *Campo Magnético Hiperfino ( $B_{hf}$ )* = a interação entre o momento de dipolo magnético do núcleo e o campo magnético hiperfino causa um desdobramento dos níveis de energia nuclear resultando em seis picos para os espectros de  $^{57}\text{Fe}$  (FABRIS & DAVID, 2002).

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), ou (EPR) do inglês, Electron Paramagnetic Resonance, tem como base um processo de absorção ressonante de microondas por moléculas, íons ou átomos que possuem elétrons com spins desemparelhados, que em presença de um campo magnético externo, sofrem transições que resultam da interação entre o momento magnético eletrônico e o campo magnético da onda eletromagnética. Em geral, esta condição se verifica quando a espécie é um radical livre, ou possui metais de transição em complexos inorgânicos e na presença de um campo magnético estático. A primeira observação de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi realizada em 1945 por E. Zavoisky em  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 133 MHz. Os resultados foram interpretados por J. Frenkel como sendo uma absorção paramagnética ressonante (ZAVOISKY, 2003). Atualmente a RPE é uma das técnicas mais populares na caracterização de sistemas magnéticos. É uma ferramenta valiosa para a determinação de propriedades estruturais em sistemas complexos. Permite a detecção de elétrons desemparelhados e a caracterização de seu ambiente químico. Além destes dados, o fator g, a largura de linha e a saturação de potência do sinal do radical livre permitem obter informações detalhadas sobre a matéria orgânica do solo (MANGRICH, 2005). Para a aquisição do espectro a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante cujas dimensões são ajustadas à frequência de microondas. Na Figura 13 é apresentado o diagrama de funcionamento de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica e na sequência é descrita a função desempenhada em cada item. (1) gerador de microondas de frequência na faixa de 9GHz (banda X), produz microondas para alimentar os braços principal e de referência. No braço principal a micro-onda segue através de um atenuador (2) e um circulador (3) por meio do qual atinge a cavidade (4). A radiação refletida na cavidade retorna ao circulador e é desviada para o diodo detector (5). O diodo atua como retificador não linear de sinais transformando a micro-onda em um sinal DC (dispositivo eletrônico cuja finalidade é controlar o fluxo de energia). Como a detecção direta da mudança da corrente DC no detector tem uma considerável quantidade de ruído, utiliza-se a detecção sensível a fase. Em (6) ocorre o ajuste do nível e em (7) o ajuste da fase. A frequência do diodo é controlada por realimentação do sinal detectado via Controle Automático de Frequência (8). O sinal é detectado pelo diodo durante uma varredura do campo magnético produzido pelo eletroímã (9). Bobinas situadas na cavidade criam um campo que modula a amplitude do sinal (10). O sinal obtido no detector é enviado ao lock-in onde é multiplicado por um sinal de referência. O amplificador lock-in (11) permite um ganho de até  $10^6$  na relação sinal/ruído.

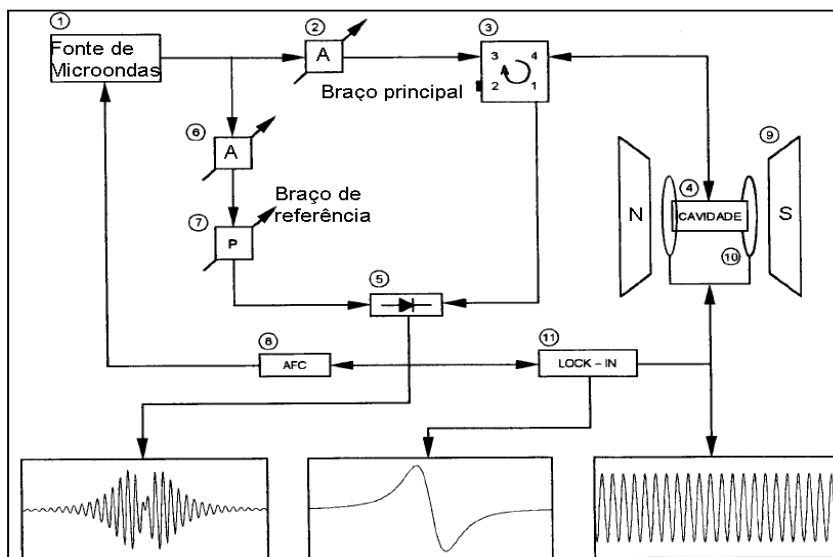


Figura 13. Diagrama de funcionamento de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (Fonte: RIBEIRO, 2002)

## 2.5 Íon $\text{Fe}^{3+}$ utilizado como sonda

O ferro é o 4º elemento mais abundante da crosta terrestre. É um metal de transição e seus principais estados de oxidação são o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . O grupo de pesquisa, LABPAM/DQ/UFPR, utiliza o  $\text{Fe}^{3+}$  como sonda para medidas de RPE e UV-VIS, para avaliar a presença de estruturas inorgânicas no solo, devido à sua sensibilidade e ubiquidade no ambiente (NICOLINI et al., 2009). Para que a espécie química possa servir de sonda para medidas de RPE é preciso que no mínimo um orbital possua um elétron desemparelhado.

O  $\text{Fe}^{3+}$  é ligeiramente oxidante e em estruturas cristalinas, pode se apresentar como centros de  $\text{Fe}^{3+}$  mononucleares e centros de  $\text{Fe}^{3+}$  polinucleares (DRAGO, 1977), conforme representado na Figura 14.

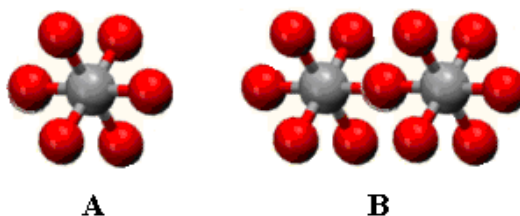


Figura 14. (A) Centro de  $\text{Fe}^{3+}$  mononuclear (B) Centro de  $\text{Fe}^{3+}$  polinucleares (Fonte: <http://www.webmineral.com>)



Nos sólidos, o principal tipo de interação magnética entre íons de ferro em sítios adjacentes é a interação eletrostática que tem como causa o alinhamento paralelo ou antiparalelo de spins. Estas propriedades advêm do fato que partículas carregadas eletricamente, em rotação ao redor do próprio eixo, se comportam como magnetos (dipolos) gerando um campo magnético. Na ausência de um campo magnético os dipolos estão alinhados aleatoriamente e os diferentes estados de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ) são equivalentes em energia (degenerados). Porém, na presença de um campo magnético externo eles assumem diferentes orientações sendo a de menor energia ( $m_s = -1/2$ ) paralela e a de maior energia ( $m_s = +1/2$ ) antiparalela ao campo magnético. A interação do momento magnético da partícula com o campo magnético levará, segundo as regras da mecânica quântica, a um diagrama energético cuja energia da partícula será restrita a certos valores discretos definidos pelos seus respectivos números quânticos. Estes níveis energéticos são dados pela equação:

$$E = g\mu B m_s \quad (5)$$

onde:  $g$  é a constante de proporcionalidade conhecida como fator de Zeeman, fator  $g$  ou valor  $g$  e é característica de cada partícula, sendo 2,0023193 para um elétron livre;  $\mu$  é o magnéton de Bohr, para o elétron  $9,2740154 \cdot 10^{-24}$  J/T,  $B$  é o campo magnético e  $m_s$  o estado de spin.

Substituindo os números quânticos de spin na equação 5, temos os valores de energia para cada estado ( $\pm 1/2 g\mu B$ ). A separação entre os dois estados chamada de separação de Zeeman aumenta linearmente com o aumento do campo aplicado e é dada pela equação:

$$\Delta E = g\mu B \quad (6)$$

As transições entre os dois estados de spin ocorrem se ao incidir radiação eletromagnética, perpendicularmente ao campo  $B$ , os fótons incidentes possuem energia  $h\nu$ . Sendo  $h$  = constante de Planck ( $6,6260755 \cdot 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  = frequência da radiação incidente .

$$h\nu = \Delta E = g\mu B \quad (7)$$

A intensidade do sinal de absorção ou emissão está relacionada com a probabilidade da ocorrência de transição. Transições nucleares  $\Delta m_s = 0$  e de mais de um spin eletrônico  $\Delta m_s = \pm 1$ , são pouco prováveis de ocorrer. Só ocorrerá absorção de energia pela amostra se a população de spins ( $m_s = -1/2$ ) for superior a população de spins ( $m_s = +1/2$ ). A diminuição da temperatura da amostra ou o aumento do campo magnético leva a um aumento da população

de spins do nível de menor energia e consequentemente a um aumento da intensidade do sinal (DRAGO, 1977). A Figura 15 apresenta a remoção da degenerescência dos estados de spin por um campo magnético.

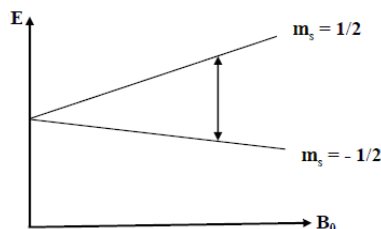


Figura 15. Remoção da degenerescência dos estados de spin por um campo magnético (efeito Zeeman) (Fonte: Adaptado de ZAVOISKY, 2003)

Na presença de um campo magnético externo cada spin desemparelhado poderá assumir duas diferentes orientações em relação ao campo magnético externo (paralelo e antiparalelo). Deste modo, a projeção do momento magnético resultante adota  $2S+1$ , ou  $2I+1$  (multiplicidade)

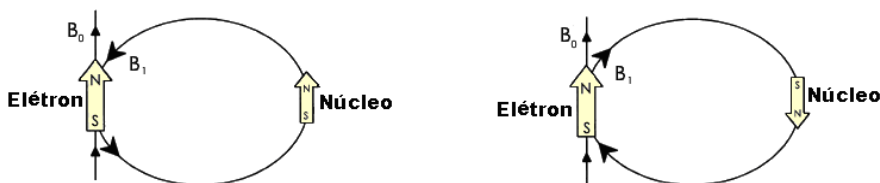


Figura 16. Diferentes orientações de spin em relação ao campo magnético externo (Fonte: Adaptado de [www.bruker-biospin.com/epr](http://www.bruker-biospin.com/epr))

Quando um elétron desemparelhado, submetido a um campo magnético externo, interage com um núcleo com spin diferente de zero, ele estará submetido também a um campo magnético inerente do núcleo. O campo efetivo ( $B_{\text{efet}}$ ) experimentado pelo elétron desemparelhado será a soma do  $B$  com o  $B_{\text{local}}$  gerado pelo spin do núcleo. A interação magnética do elétron desemparelhado com o spin do seu próprio núcleo é conhecida como acoplamento hiperfino. Quando a interação magnética ocorre com spins de núcleos adjacentes o acoplamento é chamado de superhiperfino. Nos espectros de EPR a estrutura hiperfina consiste no desdobramento das linhas de ressonância em várias componentes. O número de linhas das interações é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear ( $2I+1$ ). Para  $I=1/2$  a linha será dividida em duas e a separação destas linhas corresponde ao valor da constante de interação hiperfina ou superhiperfina. Em alguns casos

o elétron desemparelhado pode estar deslocado sobre diversos átomos idênticos, como ocorre em complexos metálicos polinucleares. Neste caso, o número de linhas será dado por  $2nI+1$ , onde  $n$  é o número de núcleos que interagem com o elétron desemparelhado.

No solo os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem ser encontrados em domínio diluído e domínio concentrado. No domínio diluído os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram isolados e apresentam linhas finas em campo magnético baixo (inferior a 250 mT). No domínio concentrado predominam linhas largas oriundas da interação magnética dipolo-dipolo entre os centros de íon  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\Delta H > 50$  mT e  $g \sim 2$ . A Figura 17 apresenta um espectro de EPR com  $\text{Fe}^{3+}$  em domínio diluído e domínio concentrado.

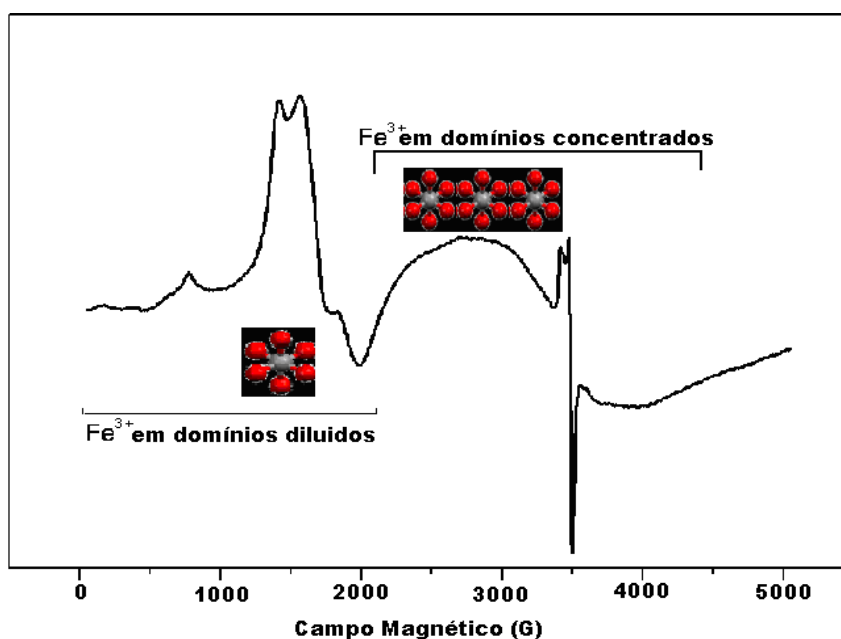


Figura 17. Espectro de EPR para  $\text{Fe}^{3+}$  em domínio diluído e domínio concentrado (Fonte: Adaptado de LOMBARDI et al., 2006)

O  $\text{Fe}^{3+}$  é um elemento do grupo “d”, e transições eletrônicas d-d do estado fundamental para o estado excitado, são em princípio, proibidas. Porém, bandas de fraca intensidade podem ser observadas na região do UV-VIS quando íons do metal de transição fazem parte de compostos óxidos ou complexos. Quando o íon do metal de transição forma um complexo, ele está rodeado por ligantes e nessa situação pode ocorrer a mistura dos orbitais d e p em pequeno grau e as transições deixam de ser d-d puras. Em estruturas cristalinas, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem se apresentar como centros de  $\text{Fe}^{3+}$  mononucleares e centros de  $\text{Fe}^{3+}$  dinucleares. Assim, um pequeno grau de mistura entre os orbitais pode ocorrer fazendo com que bandas de baixa intensidade possam ser observadas no espectro. Se dois cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  são



ligante, então,  $S_a=S_b=3/2$ , e o estado resultante do acoplamento dos dois  $Fe^{3+}$  tem valores de  $S=0, 1, 2$  e  $3$ , transições para estes estados também podem ocorrer.

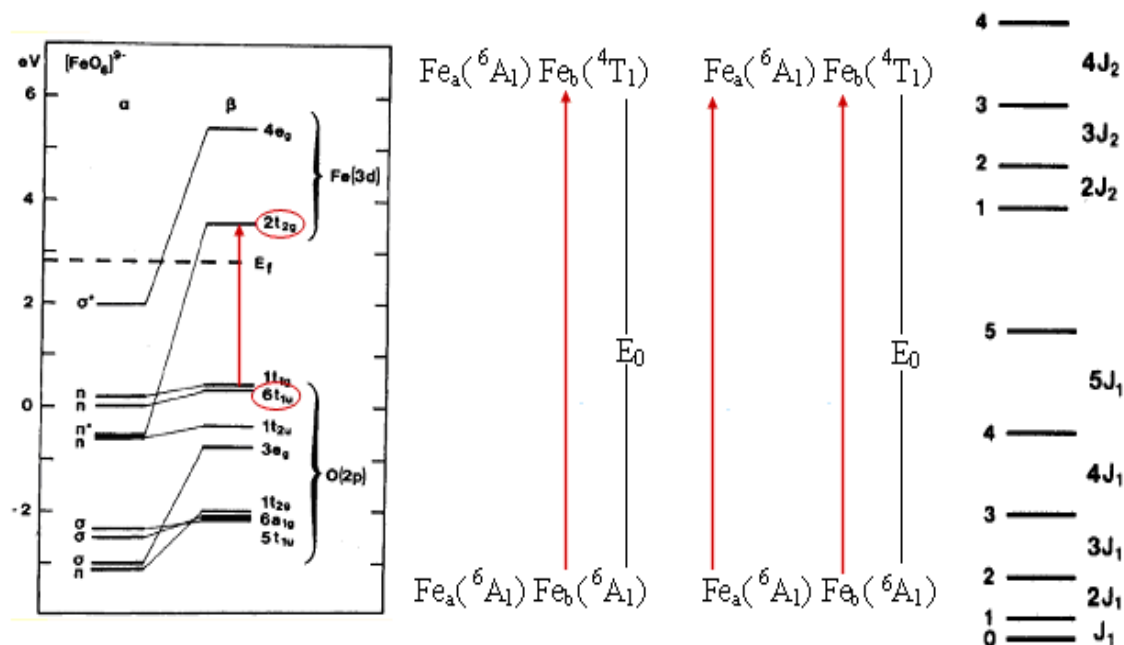


Figura 19. Pares de  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  considerando que os íons  $Fe^{3+}$  estão acoplados pelo Hamiltoniano de Heisenberg (Fonte: SHERMAN & WAITE, 1985)

No acoplamento magnético a energia de dupla excitação é um pouco menor do que o dobro da energia de um único cátion de  $Fe^{3+}$ .

## 2.6 Método Matemático – Função de Kubelka-Munk - Segunda Derivada

Frequentemente usada para descrever o comportamento da refletância difusa, a função de Kubelka-Munk relaciona os espectros de refletância com a concentração de cada molécula presente na amostra, transformando o espectro de refletância difusa em formato semelhante ao espectro de absorvância (MESSERSCHMIDT, 1999). A equação de Kubelka Munk é dada por:  $f(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s}$ , onde  $R_\infty$  é a razão entre a refletância da amostra e a refletância não absorvente, para uma espessura infinita,  $K$  é o coeficiente de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento da amostra para os comprimentos de onda usados.

A segunda derivada da função de K-M é uma ferramenta importante na determinação dos constituintes dos solos. Proporciona a adequada quantificação dos óxidos de ferro, em

especial a goetita e hematita, pelo estudo dos mínimos e máximos de bandas identificadas em determinados intervalos de comprimento de onda definidos para os minerais dos solos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003); FERNANDES et al., 2004).

## 2.7 Cálculo do Grau de intemperismo (Ki) dos solos

O valor Ki foi calculado, para cada solo, pela razão caulinita/gibbsita conforme proposto por MADEIRA NETO et al. (1995) e GALVÃO et al. (2008). Nos dados da segunda derivada da função de Kubelka-Munk, das análises espectrais de refletância difusa, obtidos com espectrorradiômetro portátil e de laboratório, selecionaram-se as intensidades de absorção nos comprimentos de onda característicos da caulinita (em torno de 2210 nm) e da gibbsita (em torno de 2265 nm) e aplicou-se a fórmula:

$$I_K = R_{\text{máx}} - R_K \quad (9)$$

$$I_{Gi} = R_{\text{máx}} - R_{Gi} \quad (10)$$

$$Ki = I_K / (I_K + I_{Gi}) \quad (11)$$

onde:

$I_K$  é a intensidade de absorção da caulinita;  $I_{Gi}$  é a intensidade de absorção da gibbsita,  $R_{\text{máx}}$  é a máxima refletância entre o ponto de absorção da caulinita e da gibbsita.

Os valores foram calculados individualmente para cada solo porque nos solos em estudo, os pontos de maior inflexão, e também o ponto de refletância máxima, se localizam em comprimentos de onda que variam de 2206 a 2212 para a caulinita; de 2258 a 2272 para a gibbsita e de 2228 a 2235 nm para o ponto de refletância máxima.

Os solos S2, S3 e S10 não apresentam valores para Ki nas análises de campo porque condições atmosféricas desfavoráveis impediram a realização da análise de campo nestes solos.

## 2.8 Métodos Quimiométricos - Análise Multivariada

Introduzida no tratamento de dados químicos, a análise multivariada ganhou popularidade como método quimiométrico. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente e permite a extração de uma quantidade bem maior de informações (SENA & POPPI, 2000).

Constituída por uma matriz de dados onde as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis, a Análise dos Componentes Principais, ACP ou PCA do inglês “Principal Component Analysis”, tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre as amostras através dos gráficos dos “scores” projetados nas primeiras CPs e entre as variáveis nos gráficos de “loadings” (MESSERSCHMIDT, 1999). Os “scores” fornecem a composição das CPs em relação às amostras, enquanto que os “loadings” fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Os gráficos apresentam informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, tais como agrupamentos de amostras ou variáveis e caracterização das amostras anômalas (SENA & POPPI, 2000).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 GERAIS

Estudar a correlação de dados de análises obtidas por espectrorradiômetro portátil, com as técnicas de laboratório: FRB, DRUV-VIS, DRX, XRF, RPE, DRIFT, FTIR, e dados de análises químicas e físico-químicas convencionais, com vistas a aplicação na agricultura de precisão.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

Coletar amostras de solo de acordo com as coordenadas estabelecidas pelas imagens dos satélites artificiais QuickBird e Landsat 3, nos municípios de Pato Branco e Mariópolis, PR.

Proceder à classificação dos solos dos 16 sítios de amostragens selecionados.

Realizar as análises em campo com espectrorradiômetro portátil.

Caracterizar as amostras dos solos em laboratório, através das análises físico-químicas, incluindo granulometria, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica (MO) e acidez total ( $H^+ + Al^{3+}$ ).

Caracterizar as amostras do solo em laboratório pelas técnicas espectroscópicas: FRB, DRUV-VIS, DRX, XRF, RPE, DRIFT e FTIR.

Aplicar métodos quimiométricos (APC) na obtenção de correlações entre os dados obtidos em campo e os obtidos em laboratório.



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em 16 propriedades agrícolas denominadas sítios de amostragem e representadas por: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16. Doze delas estão localizadas no município de Pato Branco e quatro no município de Mariópolis, região sudoeste do Estado do Paraná. Constituem-se por áreas retangulares com dimensões de 160 x 160 m, perfazendo 2,56 hectares e representam as principais características dos solos da região. A Figura 20 apresenta a localização dos solos.

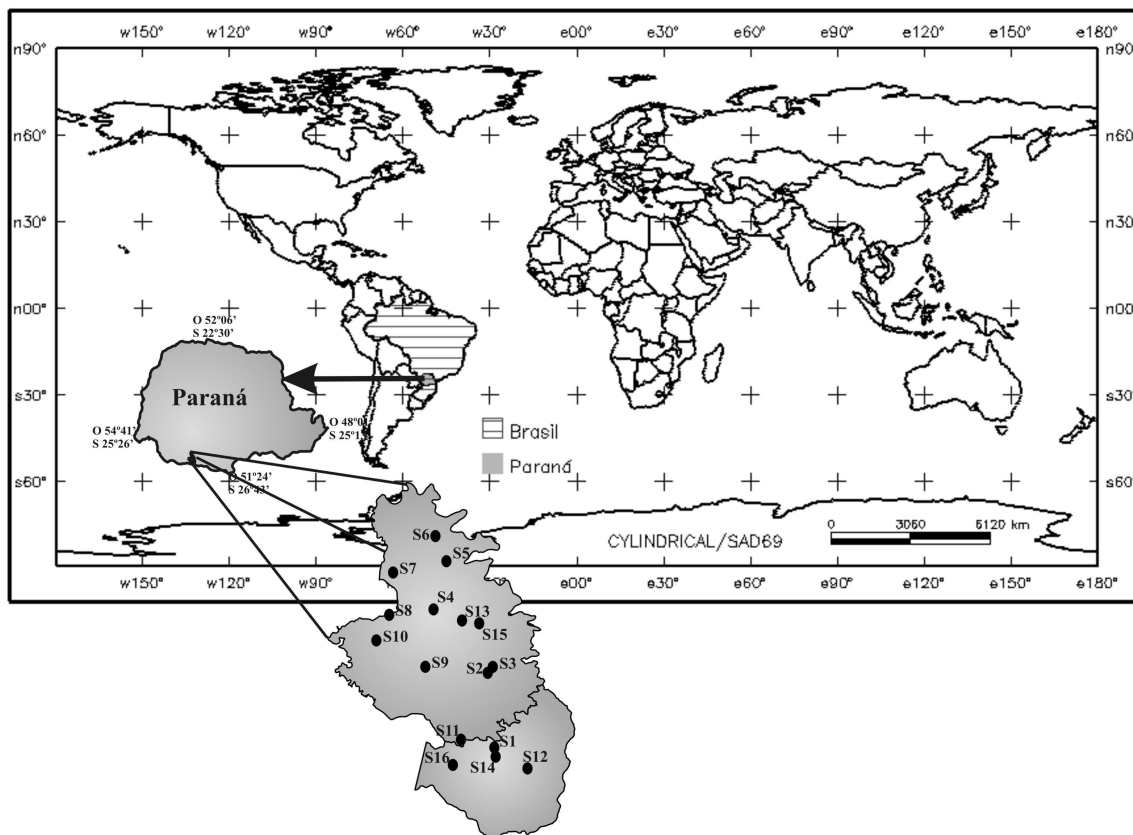
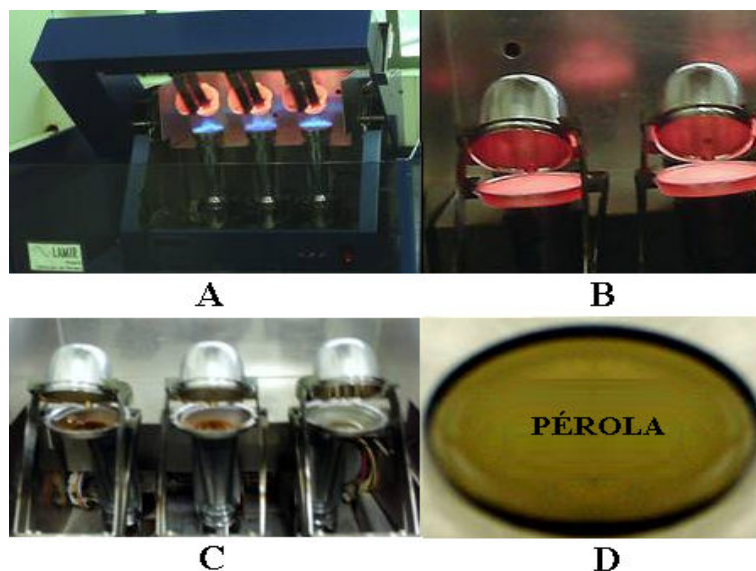


Figura 20. Mapa da localização dos solos nos municípios de Pato Branco e Mariópolis, Estado do Paraná, Brasil

Na mesma região, foram coletadas amostras da rocha que originou os solos. Tais amostras após serem trituradas, pulverizadas e transformadas em pérolas foram utilizadas nas análises de fluorescência de RaiosX. Tanto o tratamento da rocha, quanto as análises, foram realizados no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de

Geologia da UFPR. A Figura 21 retrata a fusão da rocha e confecção das pérolas utilizadas nas análises.



*Figura 21. Equipamento e processo de confecção de pérolas das rochas: (A) processo de aquecimento para fusão da rocha (B) rocha na fase líquida incandescente (C) resfriamento da rocha (D) rocha na forma de pérola*

Os solos foram selecionados a partir de imagens dos satélites artificiais QuickBird e Landsat 3, sendo escolhidos por se localizarem em pontos representativos da região em termos de tipo de solo, e por estarem desprovidos de vegetação.

De cada sítio selecionado foram coletadas aleatoriamente 10 (dez) amostras de solo numa profundidade de 0 a 20 cm, as quais foram agrupadas em uma única amostra a fim de representar a média do local. Os pontos de coleta foram georreferenciados, para na sequência, proceder-se a análise em campo com espectrorradiômetro portátil. A *Figura 22 A* apresenta o mapa dos solos pertencentes ao município de Pato Branco, confeccionado a partir de imagens do satélite artificial QuickBird. A *Figura 22 B* contém o mapa com os solos do município de Mariópolis. Ele foi confeccionado a partir de imagens do satélite artificial Landsat 3.

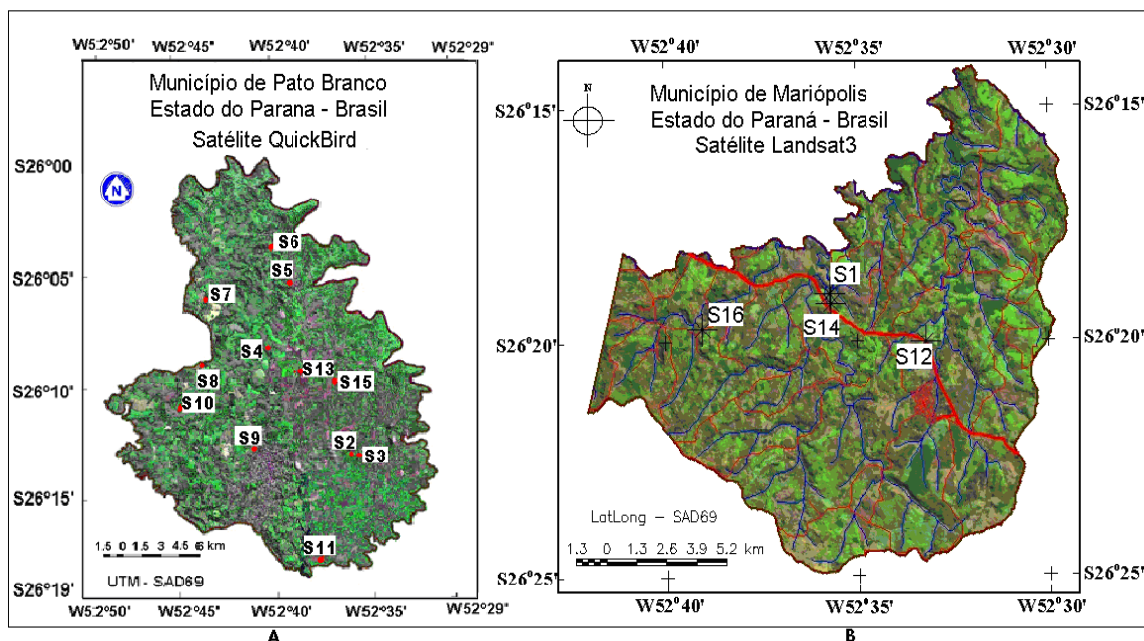


Figura 22. Mapas com a localização dos solos: (A) Pato Branco, (B) Mariópolis

A Figura 23 apresenta um fluxograma com todas as análises realizadas

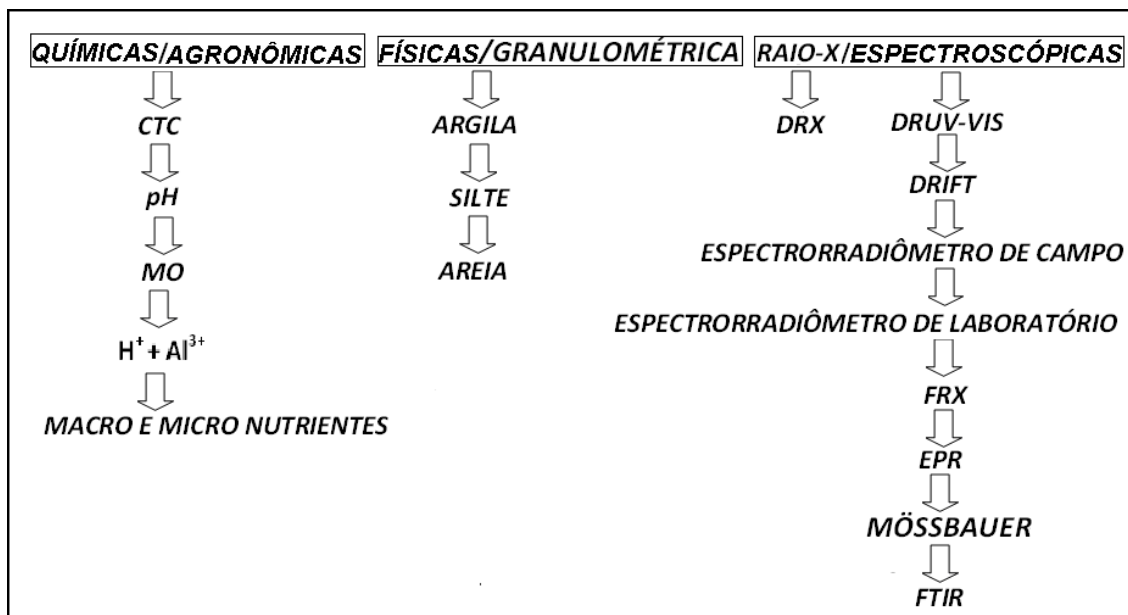


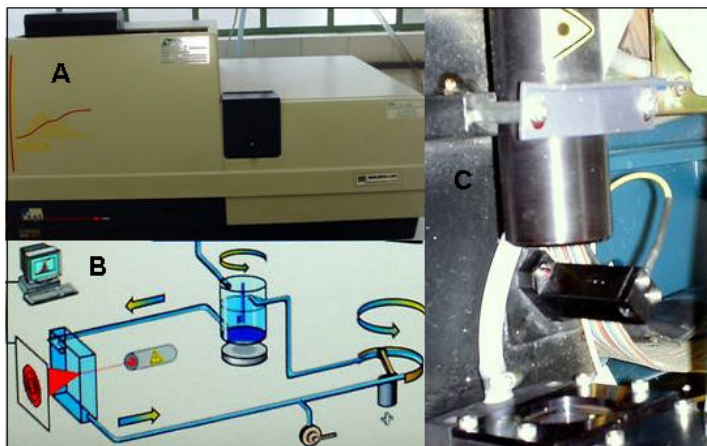
Figura 23. Fluxograma de todas as análises realizadas, análises químicas/agronômicas, físicas, raio-x e espectroscópicas

#### 4.1 Análises Químicas/Agronômicas

As análises para determinação dos parâmetros de fertilidade tais como: CTC, SMP e MO das amostras de solo foram realizadas no Laboratório da UTFPR-IAPAR de Pato Branco de acordo com a metodologia de PAVAN & MIAZAWA (1996). O íon  $H^+$  produzido na hidrólise do  $Al^{3+}$  foi obtido pelo eletrodo de pH. Mehlich-I. A matéria orgânica foi quantificada, determinando-se o carbono orgânico do solo por oxidação úmida, pelo método Walkley-Black. A acidez total ( $H^+ + Al^{3+}$ ) foi determinada indiretamente por potenciometria com solução tampão SMP (pHSMP), respeitando a premissa de que qualquer diminuição ou aumento na acidez do solo pode ser quantificado pela determinação do correspondente aumento ou diminuição do pHSMP. O potássio ( $K^+$ ) foi extraído conjuntamente com o fósforo (P) no extrato de ácido duplo de Mehlich-I ( $HCl\ 0,05\ mol\ L^{-1} + H_2SO_4\ 0,025\ mol\ L^{-1}$ ). A extração de cátions trocáveis ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ) pela solução de  $KCl\ 1\ mol\ L^{-1}$ . Os micronutrientes (Mn, Fe, Co, Cu, Zn e Mo) foram determinados por absorção atômica, utilizando-se o espectrofotômetro GBC de Absorção Atômica com lâmpada de cátodo oco, Modelo Avanta 1.1 usando uma mistura de ar e acetileno. Foram pesadas 0,8 g de amostra e adicionado 8 mL de solução extratora (Mehlich-I), a qual é uma solução de duplo ácido ( $HCl\ 1\ mol/L + H_2SO_4\ 0,25\ mol/L$ ). A finalidade dessa solução é solubilizar os cátions (micronutrientes), pois estes são solúveis em meio ácido. Essa mistura foi agitada por 15 minutos e deixada em repouso por uma noite. No dia seguinte foi pipetado 10 mL do extrato e filtrado em filtro de papel nº. 42. Depois de filtrado, foi realizada a determinação em Emissão de Absorção Atômica (EAA), obtendo-se o resultado em mg/L.

#### 4.2 Análises Físicas

As amostras foram secas ao ar, desagregadas manualmente e, em seguida, passadas em peneira de abertura de malha de 2 mm (9 mesh) para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A análise granulométrica da TFSA foi realizada segundo os procedimentos convencionais do laboratório da UTFPR/IAPAR e seguindo a sistemática elaborada pela EMBRAPA (1997). Foram realizadas também análises granulométricas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR utilizando o granulômetro laser Cilas modelo 1064. A Figura 24 apresenta o granulômetro a laser e o esquema de funcionamento do mesmo na realização das análises granulométricas.



*Figura 24. Granulômetro a laser: (A) vista externa (B) esquema de funcionamento (C) vista interna*

A análise foi realizada separadamente para cada solo utilizando-se uma massa inicial 100 g e obtendo-se a porcentagem granulométrica para as aberturas: 0,063; 0,056; 0,043; 0,036; 0,028; 0,020; 0,010; 0,006; 0,003; 0,001 e 0,000 mm que são as aberturas padrão para este tipo de análises e representam as diferentes frações granulométricas do solo.

### 4.3 Difração de Raios X

Os solos foram submetidos a análises de DRX no LAMIR/UFPR no difratômetro de RaiosX Shimadzu XRD-6000, sob as seguintes condições: tubo de cobre, radiação K-alfa de cobre ( $\text{Cu-K}\alpha$ , comprimento de onda médio =  $1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 KV e corrente de 40 mA varrendo de  $3^\circ$  a  $70^\circ$  em velocidade do goniômetro  $2^\circ = (20^\circ \cdot \text{min}^{-1})$ .

### 4.4 Fluorescência de RaiosX

Para as análises de fluorescência de RaiosX (XRF), utilizou-se o equipamento PHILIPS ANALYTICAL, modelo PW 2400/00, com “Sampler Changer” 2510 do LAMIR/UFPR. A fluorescência de RaiosX permitiu identificar os principais óxidos presentes nas amostras da rocha e do solo e determinar suas porcentagens de concentração.

#### 4.5 Fator de Refletância Bidirecional (FRB) de Campo

As análises com espectrorradiômetro portátil forneceram os dados de refletância, denominado Fator de Refletância Bidirecional, que é a razão espectral entre a intensidade de radiação refletida na superfície do solo e a intensidade de radiação incidente. As análises de campo foram realizadas no período de 12 a 16 de maio de 2008, no horário compreendido entre 9h30min e 12h30min para evitar coletar dados em condições de iluminação muito oblíqua, uma vez que a radiação solar é a fonte de luz para as análises de campo. Antes de efetuar a análise retirou-se a cobertura (cultura e/ou vegetação e palhada) nos 10 pontos demarcados para cada solo. O espectrorradiômetro foi posicionado perpendicularmente à superfície do solo a uma distância aproximada de 1,20 m. Utilizou-se a placa de referência padrão (spectralon) que é um composto de politetrafluoroetileno. Em cada ponto selecionado efetuou-se a leitura do solo imediatamente após a leitura da placa de referência. Condições atmosféricas desfavoráveis impossibilitaram a leitura dos solos: S2, S3 e S10. Para a confecção dos gráficos foi utilizado o *software* OriginPro 7.5. A Figura 25 registra leitura do solo em campo. As curvas espectrais das análises são apresentadas na Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39.

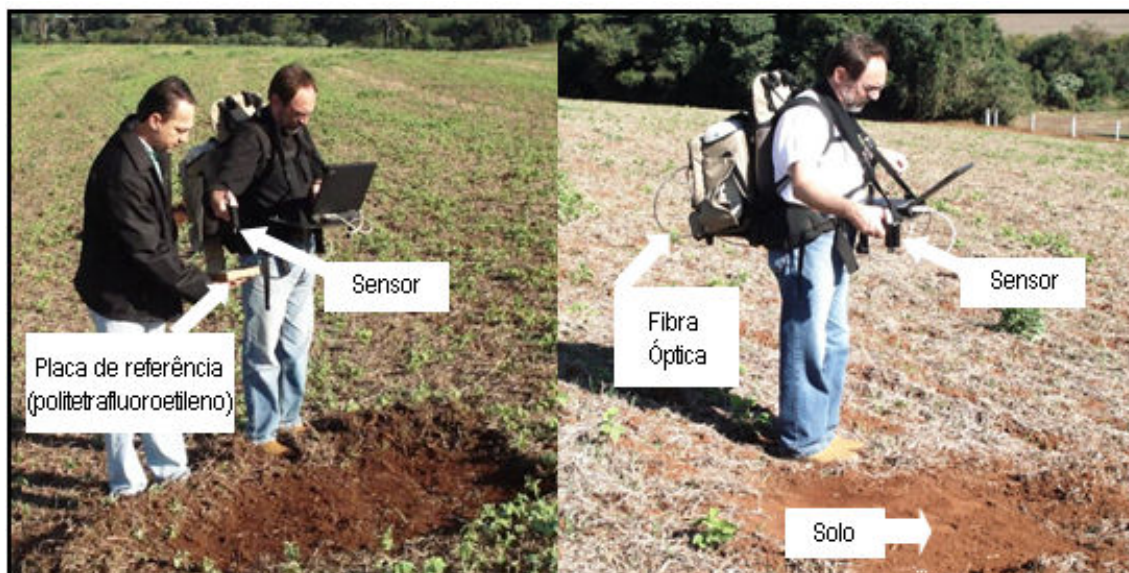


Figura 25. Leitura a campo com espectrorradiômetro portátil: (A) leitura da placa de referência (B) leitura do solo



#### 4.6 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Refletância Difusa (DRUV-VIS)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos colocando-se as amostras no estado sólido, em porta amostras de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente. Utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC (190-900 nm) com acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01, tendo como referência BaSO<sub>4</sub>.

#### 4.7 Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

Os espectros de DRIFT foram obtidos utilizando-se o equipamento BIORAD FTS 3500 GX, modelo EXCALIBUR do DQ/UFPR, com acessório de refletância difusa. As análises foram realizadas na região de 400 a 5000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras.

#### 4.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de FTIR preparou-se a pastilha com a amostra em KBr, a cerca de 1% (~ 99 mg de KBr para 1 mg de amostra). Foi utilizado o BIORAD FTS 3500GX, modelo EXCALIBUR do DQ/UFPR, somando-se 128 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.9 Espectrorradiômetro de Laboratório

Para a obtenção dos dados espectrais dos solos com espectrorradiômetro no laboratório, as amostras previamente secas ao ar, foram acondicionadas em placas de petri de 9 cm de diâmetro. Utilizou-se o espectrorradiômetro FieldSpecPro (400–2500 nm) e a placa de referência padrão (spectralon). Para a aquisição dos dados a amostra foi posicionada a 30 cm do sensor e 60 cm da fonte. Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada halógena de 650 W. Foram realizadas três leituras para cada amostra e se utilizou o valor da mediana das leituras para a confecção dos gráficos. Na Figura 26 têm-se as análises com espectrorradiômetro em laboratório. As curvas espectrais das análises com espectrorradiômetro de laboratório são apresentadas na Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43.

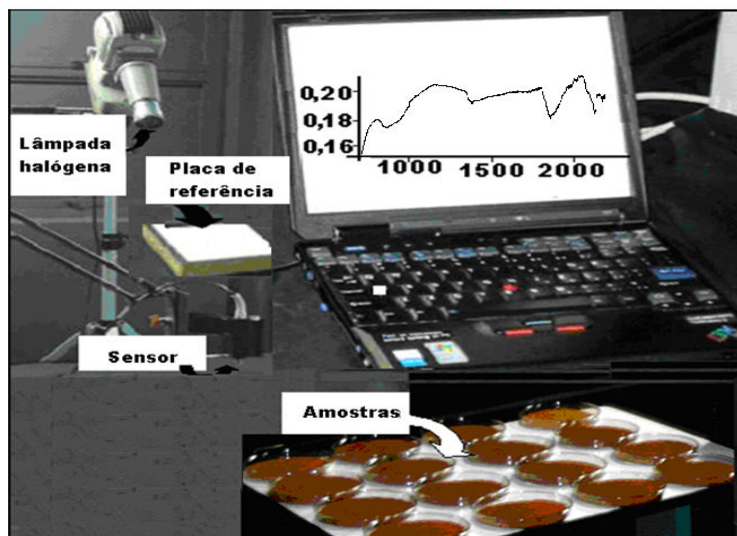


Figura 26. Análise dos solos com espectrorradiômetro de laboratório – INPE

#### 4.10 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas de RPE foram realizadas no espectrômetro Bruker EMX que opera na banda X (9 GHz). Os parâmetros experimentais foram: 0,2 mW de potência de microondas (30 dB) e modulação de amplitude 0,1 mTesla. Os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente e a 77 K.

#### 4.11 Espectroscopia de Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram coletados a 298K, em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e fonte de ~50 mCi de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de  $\sim 10 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Os deslocamentos isoméricos foram expressos em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS<sup>®</sup> 90. Os espectros registraram a intensidade dos raios gama em função da velocidade da fonte. O número, posição e intensidade dos picos repassam informações sobre o ambiente químico dos núcleos que absorveram a radiação gama (MURAOKA et al., 2004).



#### 4.12 Análise dos Componentes Principais-PCA

As matrizes de dados utilizadas na análise dos PCAs foram montadas de maneira que as linhas representam as 16 amostras de solos e as colunas (variáveis) as diferentes técnicas utilizadas nas análises dos solos. Para a formatação dos dados utilizou-se o Software OriginPro 7.5 e para a elaboração dos modelos multivariados empregou-se o pacote PLStoolbox que opera em ambiente Matlab R2006. Os dados espectrais foram centrados na media. Este tipo de pré-processamento consiste, basicamente, na subtração do valor de cada elemento da coluna ( $x_{ij}$ ) pelo valor médio dos elementos dessa coluna ( $x_{mj}$ ), obtendo-se como resultado uma matriz onde toda a coluna tem media zero (PRADO, et al., 2002).

#### 4.13 Comparativo para avaliar o alisamento utilizado na 2ª. derivada da função K-M

Foi avaliado se o alisamento utilizado na segunda derivada da função Kubelka-Munk, programa OriginPro 7.5 e MATLAB R2006a, poderia influenciar no comportamento das curvas espectrais. Realizaram-se testes com os mais variados números de alisamento e observou-se que com número de alisamento inferior a 30 as curvas apresentam muito ruído, e com número de alisamento superior a 30 ocorre perda de sinais de menor intensidade. Assim, para a 2ª derivada da função de Kubelka-Munk, para as curvas espectrais obtidas pelas diferentes técnicas, optou-se por um alisamento de 30. A Figura 27 apresenta as curvas, com e sem alisamento, respectivamente para OriginPro 7.5 e MATLAB R2006a.

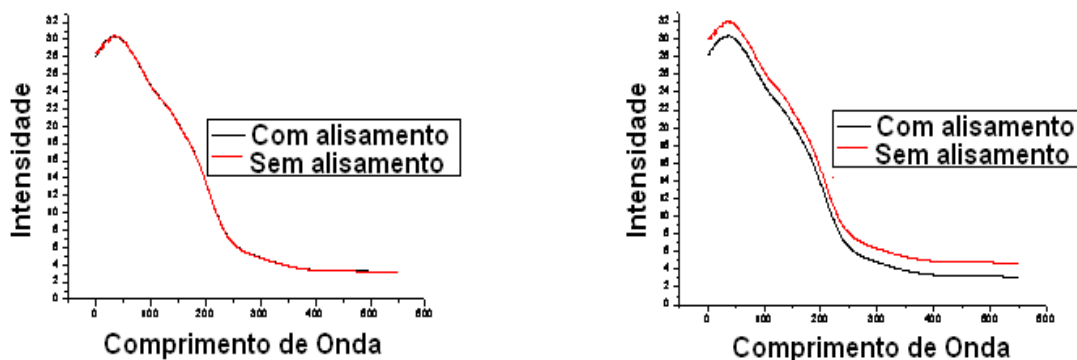


Figura 27. Curva com e sem alisamento. A esquerda, OriginPro. A direita, MATLAB R2006aa segunda curva foi levemente deslocada para melhor visualizar seu comportamento.

As curvas da Figura 27 são idênticas. As do lado direito, foram levemente deslocadas, para tirá-las da superposição e visualizar o formato individual de cada curva.

O programa OriginPro 7.5 foi utilizado para a confecção das curvas espectrais dos solos nas diferentes técnicas e poderão ser vistas ao longo do trabalho. O MATLAB R2006a foi aplicado na análise dos componentes principais Figura 52 e Figura 53.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise da rocha que originou os solos

A região sudoeste do Paraná é constituída por rocha basáltica da Formação Serra Geral, Grupo São Bento. Segundo as características definidas por PICCIRILO & MELFI (1988) as amostras R1, R3 e R5 são de basalto Andesito, rocha magmática composta essencialmente por feldspatos e minerais máficos com carácter de intermediário a ácido. As amostras R2 e R4 são de basalto Toleítico, rocha ígnea de características máficas e elevada densidade que podem conter cristais de quartzo e minerais acessórios apresentam carácter de intermediário a básico.

*Quadro 3. Dados, em porcentagem, da análise da rocha que originou os solos. Análise realizada por fluorescência de Raios.*

Óxidos %	Rocha 1	Rocha 2	Rocha 3	Rocha 4	Rocha 5	Valor médio
SiO <sub>2</sub>	49,95	51,65	50,06	50,51	49,62	50,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,71	12,62	12,86	12,61	12,35	12,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,23	14,53	15,91	14,28	15,63	15,32
TiO <sub>2</sub>	3,31	3,33	3,53	3,34	3,73	3,45
CaO	8,27	8,13	8,54	8,11	8,14	8,04
MgO	4,25	4,32	3,92	4,17	4,48	4,23
Na <sub>2</sub> O	2,70	2,68	2,44	2,64	2,51	2,59
K <sub>2</sub> O	1,70	1,59	1,68	1,49	1,57	1,61
MnO	0,21	0,22	0,21	0,24	0,21	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,47	0,47	0,49	0,48	0,56	0,49

As cinco amostras foram analisadas por fluorescência de RaiosX obtendo-se os 10 principais constituintes óxidos e suas respectivas porcentagens de concentração (Quadro 3). Observa-se que as amostras 1, 3 e 5 apresentam porcentagem de  $\text{SiO}_2$  levemente menor do que as amostras 2 e 4. A porcentagem de  $\text{SiO}_2$  é o principal parâmetro químico para classificar a acidez da rocha. Rochas ácidas apresentam em sua composição 60% ou mais de  $\text{SiO}_2$  (MAITRE et al, 2005). Os resultados são apresentados em forma de óxidos porque estes são os padrões de referência utilizados usualmente nesta técnica. Eles demonstram que a rocha apresenta valores de  $\text{SiO}_2$  próximos a 50% sendo considerada, portanto, de caracter intermediário a ácido.

*Quadro 4. Porcentagem dos principais óxidos presentes na rocha e nos solos. Dados obtidos pela análise de fluorescência de RaiosX*

Óxidos- %	Rocha (V.médio)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12 <sub>□</sub>	S13 <sub>□</sub>	S14 <sub>□</sub>	S15 <sub>□</sub>	S16 <sub>□</sub>
$\text{SiO}_2$	50,36	31,5	32,8	33,8	33,4	32,3	36,2	30,4	30,4	29,5	32,8	35,9	30,3	31,0	34,2	29,9	34,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,63	22,3	24,2	23,0	23,4	25,1	21,3	26,0	24,9	25,1	24,8	19,0	24,5	25,4	21,5	24,6	21,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,32	21,8	19,0	17,8	19,9	17,2	20,1	20,6	20,5	21,2	19,0	21,3	20,9	20,0	21,1	21,5	21,1
$\text{TiO}_2$	3,45	5,91	4,95	5,04	5,40	4,37	6,44	1,08	4,12	5,70	5,03	6,78	5,26	5,57	6,70	5,55 <sub>□</sub>	7,13
$\text{CaO}$	8,04	0,26	0,24	0,28	0,23	0,23	0,26	0,25	0,23	0,22	0,19	0,32	0,31	0,15	0,28	0,23 <sub>□</sub>	0,30
$\text{MgO}$	4,23	0,28	0,30	0,31	0,23	0,29	0,30	0,27	0,27	0,27	0,32	0,58	0,26	0,22	0,36	0,27 <sub>□</sub>	0,35
$\text{Na}_2\text{O}$	2,59	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
$\text{K}_2\text{O}$ <sub>□</sub>	1,61	0,14	0,17	0,20	0,17	0,19	0,18	0,17	0,18	0,16	0,18	0,30	0,13	0,14	0,22	0,14	0,17
$\text{MnO}$	0,22	0,13	0,09	0,09	0,12	0,07	0,11	0,14	0,11	0,1	0,10	0,22	0,11	0,09	0,14	0,14	0,19
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,49	0,45	0,29	0,26	0,42	0,25	0,41	0,34	0,32	0,36	0,25	0,38	0,38	0,33	0,37	0,54	0,35

O Quadro 4. apresenta as porcentagens dos 10 principais óxidos presentes nos solos e na rocha, obtidos por fluorescência de Raios X. Os resultados também são apresentados na forma de óxidos porque estes são os padrões de referência utilizados usualmente nesta técnica, no entanto, nos solos, estas substâncias podem ser encontradas nas diferentes espécies. Na Rocha são apresentados os valores médios das porcentagens das cinco amostras da rocha, e nas demais colunas, a porcentagem dos respectivos minerais encontrados em cada solo. Observa-se que os elementos químicos que podem estar sob a forma de espécies solúveis: Si, sob a forma de  $\text{Si(OH)}_4$ , Ca, Mg, Na, K, Mn e P, sob diferentes formas de sais solúveis, têm seus teores diminuídos, em relação à rocha de origem o que é conhecido como fator de enriquecimento (EF, do inglês, *enrichment factor*). Os elementos químicos que

normalmente aparecem sob a forma de estruturas insolúveis, como,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}(\text{OH})$  têm seus EF maiores que 1 enquanto as espécies solúveis apresentam EF menor que 1. Assim, o silício, cálcio, magnésio, sódio e potássio apresentam EF menor do que 1 com considerável decréscimo nas concentrações dos solos em relação à rocha. Por outro lado, o ferro e o alumínio apresentam concentrações maiores nos solos do que na rocha com EF maior do que 1.

O óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é o mineral mais abundante nos solos e constitui a base da estrutura da maioria dos argilominerais. Mesmo não sendo considerado elemento essencial para o desenvolvimento das plantas, sua absorção pode trazer inúmeros benefícios, principalmente para culturas acumuladoras de Si. O silício promove melhora na arquitetura da planta que aumenta a fotossíntese por deixar as folhas mais eretas e diminuir o auto-sombreamento (sobretudo em condições de altas densidades populacionais), além de aumentar a resistência à incidência de doenças fúngicas (MAUAD et al., 2003). As plantas absorvem o Si da solução do solo na forma de ácido monossilícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Porém, em solos tropicais e subtropicais, em razão do avançado grau de intemperismo, o Si é encontrado basicamente na forma de quartzo e outras formas não-disponíveis às plantas.

## 5.2 Classificação e Análise físico-química dos solos

De acordo com a metodologia proposta por EMBRAPA (1999), os solos foram classificados em cinco classes principais cujas características são descritas a seguir:

***NVd – Nitossolo Vermelho distrófico*** - Solo constituído por material mineral que apresenta horizonte B nítico, com argila de baixa atividade, imediatamente abaixo do horizonte A, ou dentro dos primeiros centímetros do horizonte B (LARACH et al., 1984). São solos profundos e bem drenados, com textura argilosa e com baixa saturação de bases ( $\text{V}\% < 50$ ) na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B. Pertencem a este grupo os solos: S2, S3, S4, S7, S9, S10 e S13.

***NVe – Nitossolo Vermelho eutrófico*** – Solo que apresentam as mesmas características dos solos anteriores (Nitossolo Vermelho distrófico), exceto pela saturação de bases que nos solos eutróficos é superior a 50 % . Fazem parte desta classe os solos: S6, S11, S12 e S15.

***LVe – Latossolo Vermelho eutrófico*** – Solo em avançado estágio de intemperização. Apresenta horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm, se o horizonte A apresentar mais que 150 cm de espessura. Possui baixa saturação de bases ( $V < 50 \%$ ) na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (inclusive B/A). Normalmente é bem drenado e profundo sendo destituído de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo. Apresenta baixa capacidade de troca catiônica (CTC). O solo S5 pertence a esta classe.

***LVa – Latossolo Vermelho Álico*** – Solo com características bem semelhantes as descritas para o solo S5. Em geral, é ácido e possui baixa saturação por bases. O solo S8 pertence a esta classe.

***CXd – Cambissolo Háptico distrófico*** – Possuem características morfológicas similares às do latossolo mas distingue-se deste por apresentar uma ou mais das características não compatíveis com solos evoluídos. Pertencem a esta classe os solos S1, S14 e S16.

Na região sudoeste, como é comum na maioria das regiões agrícolas brasileiras, a produtividade dos solos é baixa em função principalmente de variações climáticas, deficiência hídrica, esgotamento do solo e problemas fitossanitários. O sistema de plantio direto, a rotação de culturas e o vazio sanitário (período de 90 dias em que não é permitida a presença de soja no campo), adotado nos últimos anos, representam uma tentativa de minimizar tais problemas. O sistema de plantio direto aumenta a palhada e reduz a erosão. A rotação de culturas diminui o esgotamento do solo. O vazio sanitário, em vigor, nos estados brasileiros de Mato Grosso, Goiás, Mato Grosso do Sul, Tocantins, São Paulo, Minas Gerais, Maranhão, Bahia e Paraná é uma estratégia no manejo da ferrugem asiática (Gazeta do Povo, 19/09/2009).

O Quadro 5 apresenta os dados das análises físico-químicas, e dados do grau de intemperismo sofrido pelos solos. Como a faixa do perfil utilizado na análise é de 0 a 20 cm (horizonte A) que corresponde ao solo cultivado, os valores poderão estar influenciados pelo manejo, adubação e/ou correção.

Quadro 5. Análises físico-químicas e grau de intemperismo dos solos

Análises		Amostras															
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
Químicas – Relativas à fertilidade do solo	MO (%)	5,1	4,0	5,4	4,0	6,0	4,8	5,9	6,0	4,8	4,8	5,1	6,0	5,3	4,4	4,4	6,4
	P (mg/dm <sup>3</sup> )	6,3	7,6	4,2	9,9	17	6,3	4,2	5,5	3,4	4,6	11	6,3	6,3	4,2	2,6	2,6
	K (mg/dm <sup>3</sup> )	109	110	78,	110	156	59	207	246	110	149	156	39	70	39	110	70
	Cu mg/dm <sup>3</sup>	6,4	4,5	3,4	6,9	2,9	5,5	7,3	7,4	5,7	4,2	13	6,2	7,8	8,1	12	5,6
	Fe (mg/dm <sup>3</sup> )	49	48	40	28	395	297	30	376	31	44	59	43	48	41,	30	26
	Zn (mg/dm <sup>3</sup> )	2,3	3,4	4,0	5,5	3,0	1,5	3,2	3,1	1,9	2,8	4,0	6,7	6,9	4,1	1,9	3,4
	Mn (mg/dm <sup>3</sup> )	71	40	61	83	40	65	111	90	70	65	154	92	67	107	110	177
	pH CaCl <sub>2</sub>	5,0	4,6	4,7	4,7	5,0	4,8	5,0	4,7	4,8	4,7	5,0	5,6	4,4	4,8	5,0	4,9
	SMP Índice	5,9	5,0	5,5	5,9	5,9	5,5	5,6	5,4	5,6	5,5	5,7	6,2	5,4	5,6	5,8	5,5
	Al <sup>+3</sup> (cmol/dm <sup>3</sup> )	0,0	0,33	0,18	0,10	0,05	0,11	0,05	0,21	0,08	0,16	0,00	0,00	0,45	0,07	0,04	0,05
	Ca (cmol/dm <sup>3</sup> )	5,5	4,5	5,9	4,8	4,9	5,3	5,2	4,6	3,9	3,4	7,8	6,4	3,1	4,6	5,5	6,6
	Mg (cmol/dm <sup>3</sup> )	3,3	2,3	3,9	2,3	3,7	3,9	2,5	1,4	2,5	3,0	4,9	4,5	1,8	3,1	3,9	4,6
	SB (cmol/dm <sup>3</sup> )	9,1	7,1	9,9	7,4	9,0	9,4	8,2	6,5	6,6	6,8	13	11	5,1	7,8	9,7	11
	V (%)	62	40	46	48	57	63	49	44	50	49	67	72	37	54	63	59
	CTC (cmol/dm <sup>3</sup> )	14	18	18	13	14	17	15	15	13	14	20	15	14	15	15	19
	Sat. Al (%)	0,0	4,6	1,8	1,3	0,6	1,2	0,6	3,1	1,2	2,3	0,0	0,0	8,1	0,9	0,4	0,4
Físicas	Argila(%)	71,8	65,5	67,7	70,8	66,3	63,9	61,5	60,2	62,0	70,3	54,0	59,3	65,1	63,6	55,9	60,9
	Areia (%)	4,10	4,20	3,30	5,80	2,50	6,72	8,59	6,82	9,40	2,77	8,85	5,61	8,99	6,12	6,07	8,41
	Silte (%)	24,1	30,3	29,0	23,4	31,2	29,4	29,9	33,0	28,6	26,9	37,2	35,1	25,9	30,3	38,0	30,7
Intemperismo	Medidas de laboratório	0.91	0.90	0.89	0.90	0.84	0.92	0.87	0.89	0.88	0.90	0.98	0.89	0.91	0.90	0.88	0.96
	Medidas de campo	0.91	*	*	0.91	0.86	0.94	0.88	0.89	0.89	*	0.99	0.89	0.92	0.91	0.88	0.95

\* Não foram realizadas medidas de campo.

Observa-se que a concentração de matéria orgânica (MO) é superior a 4% em todos os solos. A MO é importante na formação da estrutura e estabilização de agregados do solo, melhora o crescimento dos sistemas radiculares das plantas e fornece condições adequadas de aeração e umidade. Por outro lado, ela influencia negativamente o comportamento espectral do solo diminuindo sua refletância.

A SB (saturação de bases) consiste na elevação de bases trocáveis para um valor que proporcione o máximo rendimento econômico do uso de calcário.

Segundo a EMBRAPA (1999), o valor V% varia de um estado para outro sendo considerado ideal para o estado do Paraná  $V\%=70$ . Dos 16 solos estudados, apenas o S12 apresentou valor ótimo com  $V\%=72,4$ . O pior valor foi observado para o S13 (37,4 %). O V % representa um fator limitante de produtividade, mas pode ter o seu valor melhorado gradativamente pelo plantio direto. OLIVEIRA & PAVAN (1996) atribuíram à presença de resíduos vegetais na superfície do solo sob plantio direto como a principal causa da eficiência da calagem na correção da acidez subsuperficial do solo.

A disponibilidade de nutrientes também é influenciada pelo valor do pH (medida da atividade de íons hidrogênio na solução do solo). A acidez é uma característica generalizada dos solos agrícolas brasileiros e causa principalmente a diminuição da disponibilidade dos cátions nutrientes (Ca, Mg, K) e aumento na solubilidade de cátions tóxicos (H, Al). A deficiência de Ca e a toxicidade de Al são as principais limitações químicas para o crescimento radicular, cujas consequências se manifestam pelo estresse nutricional e hídrico nas plantas (RITCHEY et al., 1980). O valor do pH, em torno de 5 em todos os solos estudados, é considerado normal para a região.

Concentração de fósforo (P). Nos Latossolos desenvolvidos de basalto, a maior parte do fósforo se encontra fortemente adsorvida aos compostos de ferro tornando-se pouco disponível para as plantas. A concentração de P variou muito entre os solos sendo a menor de 2,64 mg/dm<sup>3</sup> no S15 e S16 e a maior de 17,3 mg/dm<sup>3</sup> no S5. A disponibilidade de P para as plantas pode aumentar com o aumento de compostos orgânicos no solo (SILVA et al., 2003).

A diferença na concentração de potássio (K) é ainda mais notável entre os 16 solos. O solo S6, que apresenta a menor concentração (59 mg/dm<sup>3</sup>), possui 4,17 vezes menos K que o solo S8 cuja concentração é 246 mg/dm<sup>3</sup>.

As maiores diferenças em relação à concentração de cobre são encontradas nos solos S3 com 3,44 mg/dm<sup>3</sup> e S11 com 12,7 mg/dm<sup>3</sup>.

Todos os solos possuem alta concentração de ferro, são argilosos (mais de 50 % de argila) e apresentam capacidade de troca catiônica (CTC) considera média. Segundo EMBRAPA (1999) CTC com valores inferiores a 14 são considerados baixos, entre 14 e 19 médios, e acima de 19 altos.

Nos solos da região, normalmente coexistem caulinita e gibbsita. As proporções em que esses minerais ocorrem é indicador importante do índice de envelhecimento do solo, ou índice de intemperismo (Ki). Quanto menor o valor Ki mais intemperizado é o solo.

Os valores do grau de intemperismo (Ki) obtidos nas análises de laboratório são semelhantes aos obtidos nas análises de campo e ambos apresentam Ki inferior a 1, o que indica solos intemperizados. Geralmente, nos solos com baixos valores de Ki inexitem os minerais primários e ocorre a predominância do óxido de alumínio (gibbsita) sobre os minerais de argila (GALVÃO et al., 2008). O solo S5 é o mais intemperizado porque apresenta o menor valor para Ki, como pode ser observado no Quadro 5. Este resultado é compatível com os dados das demais análises e com a classificação do solo. O S5 é um Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) e uma das principais características deste tipo de solo é apresentar elevado estágio de intemperismo.

### 5.3 Difração de RaiosX (XRD)

A estrutura dos minerais influencia no padrão das curvas espectrais permitindo que se conheçam os principais minerais presentes no solo. Nos difratogramas de RaiosX (Figura 28), são identificados os constituintes mais abundantes nos solos estudados. Em ângulos  $2\theta \sim 12,26^\circ$  vemos o pico que indica a presença da caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  em todos os solos. O principal pico da gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  está localizado em  $18,26^\circ$ . O pico intenso em  $26,64^\circ$  é característico do quartzo  $\text{SiO}_2$ . A hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresenta dois picos característicos em  $29,75^\circ$  e  $33,15^\circ$ . O pico da goetita  $\text{FeO}(\text{OH})$  ocorre em  $\sim 52,0^\circ$ . O óxido de titânio foi encontrado na forma de anatase  $\text{TiO}_2$  nos solos S3, S4, S5, S7, S8, S9, S10, S12 e S14, na forma de ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  nos solos S2, S3, S4, S5, S9 e S12 e como rutilo  $\text{TiO}_2$ , nos solos



S3, S4, S9, S11, S14 e S16. Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do software X'Pert-Highscore, base de dados JCPDS-ICDD (2000, LAMIR/UFPR).

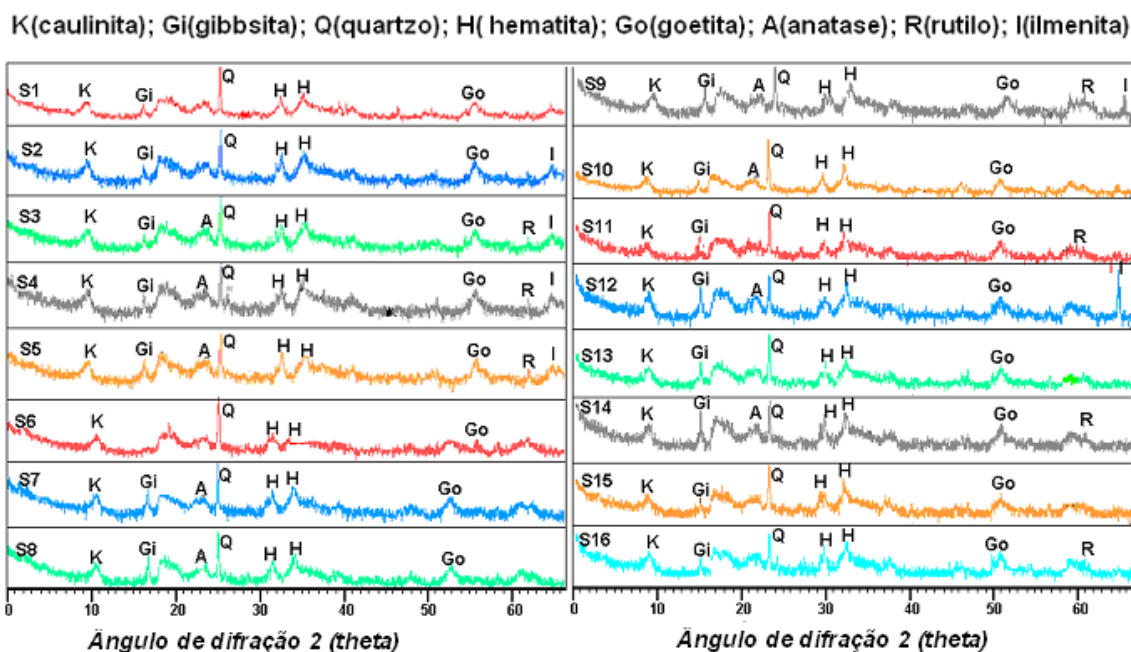


Figura 28. Difratomogramas de Raios X.

Os principais óxido e óxi-hidróxido de ferro encontrados nos solos foram a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e goetita  $\text{FeO}(\text{OH})$ . A hematita é constituída por um denso arranjo octaedral de cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  com íons  $\text{O}^{2-}$ . Apresenta cor vermelho-escuro que lembra as hemácias do sangue e caracteriza seu nome (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Predomina em regiões tropicais e em solos bem drenados.

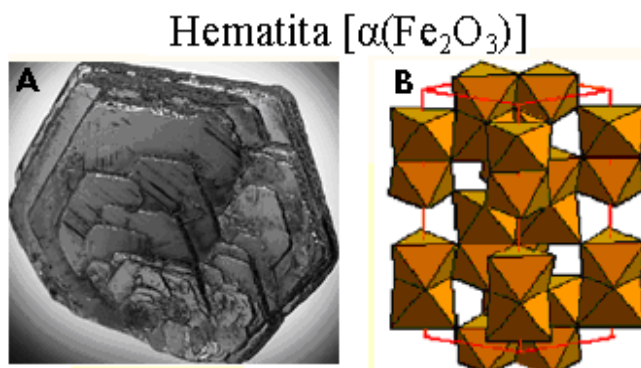


Figura 29. (A) Mineral (B) Arranjo estrutural da hematita (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>)

A Figura 29A, apresenta a hematita-mineral e a Figura 29B, seu arranjo estrutural. No arranjo estrutural é possível observar que os octaedros de íons óxidos com os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  no centro de simetria se ligam pelas faces.

O óxi-hidróxido de ferro mais conhecido é a goetita [ $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ ]. Recebeu este nome em homenagem ao poeta e Ministro de Minas e Energia da Alemanha, Goethe. A goetita é responsável pela coloração amarela de solos e rochas. É um óxi-hidróxido trivalente com cerca de 10% de água. Sendo termodinamicamente estável a temperatura ambiente (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), predomina em regiões mais frias e foi encontrado em todos os solos estudados. Na goetita os octaedros se ligam pelas arestas como pode ser observado no arranjo estrutural da Figura 30.

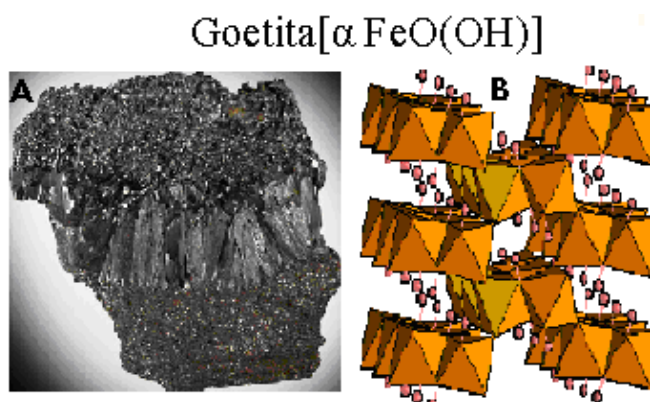


Figura 30. (A) Mineral (B) Arranjo estrutural da goetita (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>)

A magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é encontrada principalmente em solos com baixo grau de intemperismo. Como os solos em estudo são intemperizados, raramente foi observada a presença de magnetita. A cor dos óxidos e óxi-hidróxidos de ferro é resultado da combinação da absorção e reflexão difusa da luz. Os pigmentos coloridos surgem no intervalo de comprimento de onda em que ocorre uma mistura da absorção e reflexão da luz. Quando a absorção é muito maior do que a reflexão os minerais apresentam cor preta. O vermelho-amarelo do  $\text{Fe}^{3+}$  resulta da absorção de luz azul-verde na região do visível (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). SHERMAN & WAITE (1985) demonstraram que a cor vermelha da hematita e amarela da goetita resulta da transição (d-d) de  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  adjacentes acoplados magneticamente.

Nos solos estudados, o óxido de titânio foi encontrado na forma de Rutilo, Anatase e Ilmenita. O rutilo é a forma mais estável de dióxido de titânio. É um mineral primário de alta densidade e muito resistente ao intemperismo. O titânio adquire sua estabilidade ao atingir na última camada o mesmo número de elétrons do gás argônio. Assim, só atuará sobre os íons  $\text{Ti}^{4+}$  força de repulsão. A força de repulsão tem seu valor diminuído com o aumento da distância, consequentemente o mineral que apresenta íons ligados pelas arestas será mais estável. No rutilo, os octaedros de íons  $\text{O}^{2-}$  com  $\text{Ti}^{4+}$  no centro de simetria, se ligam pelas arestas, o que confere maior estabilidade do que no anatase, onde os octaedros se ligam pelas faces. O rutilo foi encontrado nos solos: S11, S16, S2, S4 e S9. Na Figura 31, se observa o arranjo estrutural do titânio no rutilo, anatase e ilmenita.

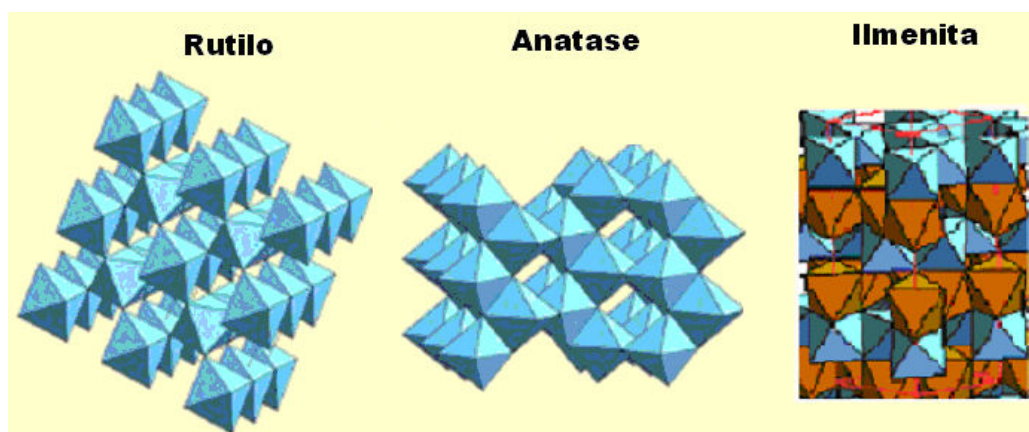


Figura 31. Arranjo estrutural das três formas de óxido de titânio encontradas nos solos (rutilo, anatase e ilmenita) (Fonte: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>)

O Anatase é um mineral tetragonal de hábito octaédrico. É encontrado na forma de pequenos cristais isolados e bem desenvolvidos. As principais diferenças entre as características físicas do rutilo e anatase estão associadas à dureza e densidade. O Rutilo é mais denso e mais duro do que o anatase. O eixo vertical dos cristais de anatase é mais longo que o do rutilo. Foi por conta desta pirâmide mais inclinada que em 1801 Haüy deu a este mineral, o nome anatisis que significa extensão. O anatase foi encontrado nos solos S4, S5 e S8.

Ilmenita é o nome dado ao óxido natural de ferro e titânio ( $\text{FeTiO}_3$ ) na forma cristalina. Seu nome é devido ao local onde foi descoberta, Montes Ilmenski-Rússia. É encontrada normalmente como partículas arredondadas com diâmetro entre 0,1 e 0,2 mm. A maior parte

da ilmenita mineral é obtida de fontes secundárias como areias de praia. A ilmenita foi encontrada nos solos S9, S12, S14, S15, S16.

#### 5.4 Análise granulométrica dos solos

A granulometria do solo influencia o comportamento das curvas espectrais, especialmente na região de 670 a 850 nm (WILSON, 1994). O diâmetro médio ( $\theta$ ) das partículas determina a porcentagem de areia ( $\theta$  de 2 - 0,05 mm), silte ( $\theta$  de 0,05 - 0,02 mm) e argila ( $\theta$  inferior 0,02mm) que compõe o solo. O tamanho e porosidade das partículas depende das condições em que ocorre a formação do mineral. Por exemplo, altas taxas de crescimento mineral em temperaturas baixas pode levar a formação de cristais mal estruturados onde a parte mais superficial se desenvolve de maneira diferente da parte interna que detem temperaturas mais altas. Ocorre uma relação inversa entre a porosidade e o tamanho da partícula, governada pelo ambiente durante sua cristalização. Os óxidos de ferro têm superfície estrutural e funcional que interagem com espécies gasosas solúveis, com a superfície de óxidos, e outras células bacterianas.

O efeito da granulometria, na região do visível, pode conduzir a interpretações erradas quanto a composição do solo. Por exemplo, solo com goetita e granulometria de 0,03 a 0,01 mm são amarelos e se tornam mais escuros quando o tamanho das partículas diminui. Partículas de hematita menor que 0,001 mm são laranja, de 0,001 a 0,0015 mm e maiores que 0,0015 mm possuem coloração vermelha púrpura. A lepidocrocita sofre alterações do laranja brilhante nos grandes cristais ao marrom escuro nos pequenos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Os solos estudados apresentam composição das frações granulométricas diferentes, como pode ser observado no Quadro 6.

Quadro 6. Dados da análise granulométrica por peneiramento a laser.

Solo	Peneira (mm)	% acumulada	Solo	Peneira (mm)	Porcentagem acumulada	Solo	Peneira (mm)	Porcentagem acumulada
S1	0,043	0,03	S2	0,010	11,20	S3	0,063	0,31
	0,036	1,26		0,006	25,51		0,056	2,01
	0,028	11,78		0,003	50,40		0,043	7,01
	0,020	22,52		0,001	84,23		0,036	13,19
	0,010	25,95		0,000	100,00		0,028	21,72
	0,006	41,17	S5	0,020	0,23		0,020	30,78
	0,003	60,74		0,010	19,96		0,010	49,82
	0,001	87,89		0,006	35,30		0,006	60,35
	0,000	100,00		0,003	57,39		0,003	73,18
S4	0,028	1,26		0,001	86,63		0,001	90,10
	0,020	9,07		0,000	100,00		0,000	100,00
	0,010	30,00	S6	0,010	16,26	S7	0,010	11,95
	0,006	43,54		0,006	32,42		0,006	27,82
	0,003	60,99		0,003	55,34		0,003	51,97
	0,001	82,68		0,001	85,19		0,001	84,74
	0,000	100,00		0,000	100,00		0,000	100,00
S8	0,028	0,15	S9	0,020	0,82	S10	0,010	10,92
	0,020	4,83		0,010	25,09		0,006	27,97
	0,010	29,28		0,006	38,55		0,003	51,90
	0,006	43,04		0,003	58,71		0,001	84,52
	0,003	62,54		0,001	86,48		0,000	100,00
	0,001	87,55		0,000	100,00	S13	0,020	0,32
	0,000	100,00	S12	0,010	2,78		0,010	19,71
S11	0,010	4,25		0,006	18,45		0,006	34,32
	0,006	25,32		0,003	42,61		0,003	56,48
	0,003	50,87		0,001	80,37		0,001	85,66
	0,001	83,44		0,000	100,00		0,000	100,00
	0,000	100,00	S15	0,036	10,08	S16	0,028	10,96
	0,010	23,50		0,020	29,21		0,010	39,76
	0,006	36,37		0,010	48,40		0,006	52,22
	0,003	56,46		0,006	59,32		0,003	68,17
	0,001	84,55		0,003	72,90		0,001	88,81
	0,000	100,00		0,000	100,00		0,000	100,00

### 5.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica da Rocha, obtidos a temperatura ambiente (TA), observa-se uma linha larga de absorção na região de 4000-4500 Gauss.

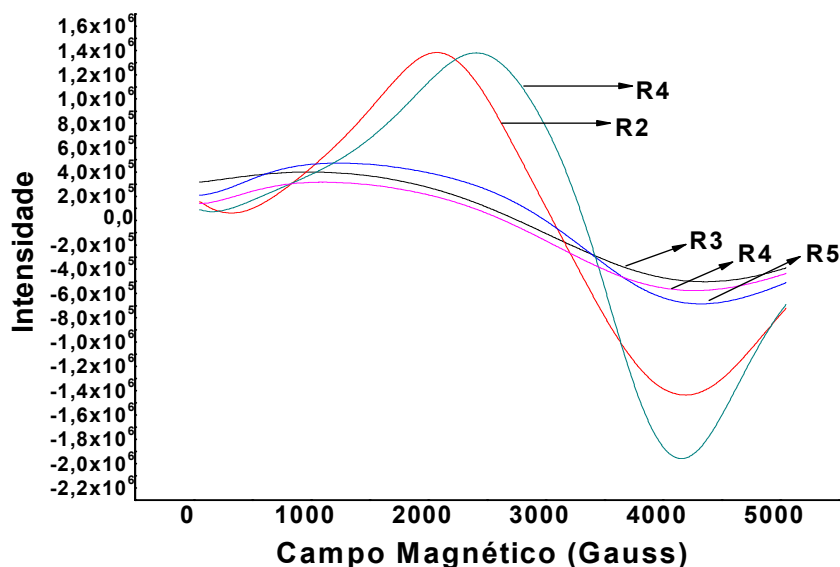


Figura 32. Curvas espectrais de ressonância paramagnética eletrônica das amostras da rocha que originou os solos

A linha larga pode ser atribuída ao ferro (III) em domínios concentrados (MANGRICH, 1998). Observa-se que as amostras R1, R3 e R5 apresentam banda larga e rasa, e as amostras R2 e R4 banda estreitas e intensas. Acredita-se que esta diferença é devido as diferentes concentrações de óxido de ferro (Quadro 3) e a forma como o ferro se encontra na rocha.

O Quadro 7 apresenta os valores de largura de linha das amostras R1, R3 e R5 (basalto Andesito), confirmando que eles são bem maiores do que os valores de largura de linha das amostras R2 e R4 (basalto Toleítico).

Quadro 7. Largura de linha (G) das mostras da rocha obtidas por ressonância paramagnética eletrônica.

Amostras da Rocha	R1	R2	R3	R4	R5
Largura de Linhas	3000	2300	3000	2700	3000

A Figura 33 A e B, apresenta os espectros de EPR dos solos, obtidos respectivamente a temperatura ambiente (TA) e a 77K.

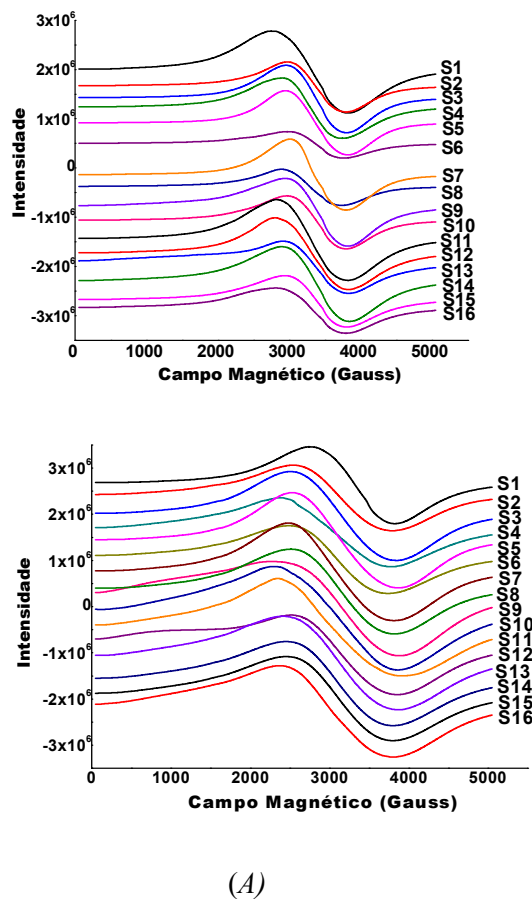


Figura 33. Gráficos de ressonância paramagnética dos solos. (A) temperatura ambiente. (B) no nitrogênio líquido (77K)

A linha larga de absorção, localizada na região de  $g = 2 \sim 3500$  Gauss, pode ser atribuída a óxidos e oxi-hidróxidos de ferro (III) isolados ou associados na parte interna ou superficial de argilas em domínios concentrados (MANGRICH et al., 1998). Acredita-se que as linhas de absorção que aparecem em todos os solos são devido a  $Fe^{3+}$  intimamente ligado a matéria orgânica do solo (MOS) ou a interação de  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ . Observa-se que a largura da linha aumenta com a diminuição da temperatura. Este efeito é atribuído a variação da interação dipolar entre os íons  $Fe^{3+}$  com a mudança de temperatura. Além disso, a relaxação spin-spin provoca um aumento da largura de linha quando a temperatura diminui. O Quadro 8 apresenta os valores de largura de linha para os dezesseis solos em temperatura ambiente (TA) e 77K.

*Quadro 8. Largura de linha (G) das amostras de solos para as absorções referentes à  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados, espectros obtidos em temperatura ambiente (TA) e a 77, por ressonância paramagnética eletrônica.*

Solos	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
TA	435	334	348	341	358	325	347	319	358	336	410	419	377	391	356	397
77K	666	511	546	569	543	510	526	548	635	529	636	647	549	588	543	587

O aumento da largura de linha com a diminuição da temperatura pode ser causado pela variação da interação dipolar entre os íons  $Fe^{3+}$ , pela relaxação spin-spin, ou por outros mecanismos como a alteração do campo cristalino no ambiente dos íons  $Fe^{3+}$  (HEMANTHA KUMAR et al., 2009).

## 5.6 Espectros de reflectância difusa (DRUV-VIS)

Nas medidas radiométricas, as interações microscópicas são responsáveis por determinadas feições de absorção espectral da radiação, cujas características dependem do tipo de estrutura interna dos constituintes, do tamanho dos seus raios iônicos, das forças de ligação e das impurezas iônicas contidas no material.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de DRUV-VIS na sua forma primitiva (sem qualquer tratamento). Observa-se que todas as curvas apresentam comportamento similar na região de 200-450 nm. Os solos S8 e o S9 apresentam inflexão mais acentuada em 450 nm. Na região de 580 nm, a maior inflexão é observada para os solos S5 e S11 e a menor inflexão para o S9.



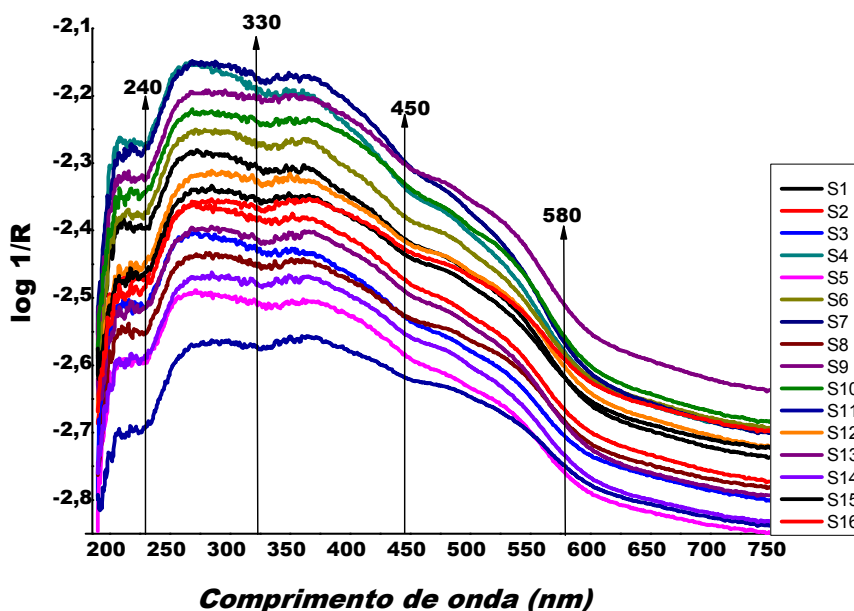


Figura 34. Gráfico primitivo do DRUV-VIS para os dezesseis solos.

Na Figura 35, 2ª derivada da função Kubelka-Munk, as curvas espectrais foram deslocadas entre si para melhor visualizar o comportamento individual de cada solo. Observa-se que os solos S1, S4, S11, S14, S15 e S16 apresentam bandas estreita com inflexão profunda na região de 250 nm atribuída a transição de transferência de carga (LMCT)  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  para a goetita (PALMER et al., 2009). Nos solos S5, S6, S8, S12 e S13 as bandas são mais largas o que sugere que outros minerais podem estar associados à goetita. A menor intensidade registrada para os solos S7 e S9 pode estar associada a menor concentração do mineral, ou por ter sido utilizada menor quantidade de material no preparo da amostra. A inflexão observada em 300 nm para os solos S1, S11, S13, S14 e S15, refere-se à transição de campo cristalino da magnetita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é o mineral ferromagnético mais comumente encontrado em solos que sofreram baixo grau de intemperismo, pode ser formada por uma parte da wüstita ( $FeO$ ) e uma parte da hematita ( $Fe_2O_3$ ).

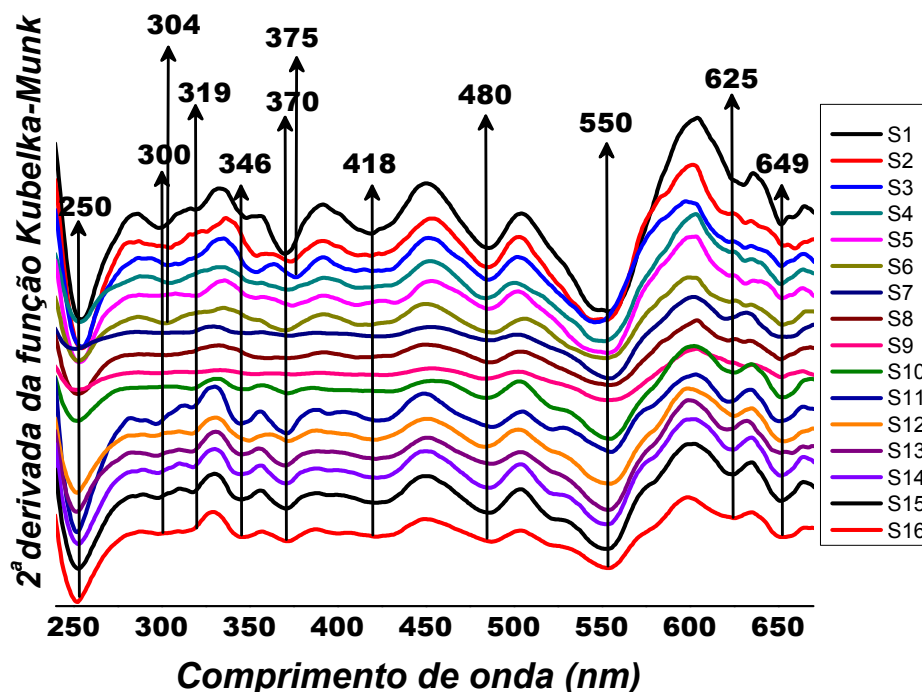


Figura 35. Gráfico da 2ª derivada da função Kubelka–Munk para DRUV-VIS

A banda de absorção em 304 nm, designada à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , identifica a presença da lepidocrocita nos solos S4 e S6 (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Em 319 nm é observada a inflexão referente a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  da hematita (PALMER et al., 2009). SHERMAN & WAITE (1985) designaram a banda de absorção na região de 360-380 nm para a transição de campo ligante de  $Fe^{3+} {}^6A_1 \rightarrow {}^4E ({}^4D)$ . Os solos da pesquisa apresentam uma banda bem definida e centrada em 370-375 nm. CORNELL & SCHWERTMANN (2003), atribuíram esta banda à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E ({}^4D)$  da maghemita. A maghemita é formada por dois diferentes sítios, um de estrutura tetraédrica ocupada por cátions  $Fe^{3+}$  e outro de estrutura octaédrica ocupado por cátions  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ . No solo S3 a banda aparece deslocada para 375 nm o que pode ocorrer pela influência da hematita. SHERMAN & WAITE (1985) observaram uma banda muito forte e bem definida relativa a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E {}^4A_1$  para a hematita em 430 nm. Ao repetirem a experiência com outros minerais eles perceberam que neles a banda era praticamente imperceptível. Os solos da pesquisa apresentam banda larga com inflexão suave localizada na região de 420 – 434 nm o que

sugere a presença da hematita associada a outros minerais. A banda em 434 nm, presente em todos os solos, foi relatada por (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003) para a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E {}^4A_1$  (4G) da goetita, lepidocrocita e maghemita. A maior evidência da presença de goetita no solo é a intensa absorção em torno de 485 nm, designada para a dupla transição de cátions de  $Fe^{3+}$   $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ . A mesma transição apresenta banda de absorção centrada em 550 nm para a hematita. A maior energia observada nesta banda é devido ao acoplamento magnético de cátions de  $Fe^{3+}$  adjacentes e determina a cor amarelo para a goetita e vermelho para a hematita (SHERMAN & WAITE, 1985). Acredita-se que a maior intensidade de inflexão observada em 550 nm (hematita) com relação a 485 nm (goetita) é porque na estrutura da hematita os cátions  $Fe^{3+}$  se encontram ligados pelas faces (Figura 29). O aumento da proximidade entre os cátions  $Fe^{3+}$  aumenta a interação magnética entre eles. Na goetita os cátions  $Fe^{3+}$  se ligam pelas arestas (Figura 30) o que aumenta a distância entre eles, diminui a interação magnética e consequentemente apresenta banda de menor intensidade.

A presença de bernalite  $Fe(OH)_3$  é detectada nos solos S7, S11, S12, S13, S14 e S15 pela banda de transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  centrada em 625 nm ou na sua proximidade (CORNELL et al. 2003). Nos solos S7 e S11 a inflexão é mais intensa e esta localizada em 620 nm e no S1 ela aparece em 630 nm. Acredita-se que estes deslocamentos são devido à variação do tamanho das partículas do solo (WILSON, 1994). A banda larga e suave, observada nas proximidades de 650 nm é característica de solos ricos em óxidos de ferro (MADEIRA NETO, 2001). (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003) & PALMER et al. (2003) registraram esta banda para a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  da goetita, lepidocrocita e hematita.

## 5.7 Curvas espectrais obtidas no campo com espectrorradiômetro portátil

O espectrorradiômetro portátil realiza a leitura de dados na camada superficial do solo. Deste modo, variações no teor de matéria orgânica e/ou irregularidades da superfície podem influenciar as curvas espectrais. A baixa refletância (inferior a 0,2 %), observada nas curvas espectrais de campo (Figura 36), é decorrente da alta porcentagem de matéria orgânica no solo. A descontinuidade das curvas, observada nos comprimentos de onda 1350 a 1419 nm e de 1800 a 1950 nm, foi causada por interferentes atmosféricos. A atmosfera causa tanto o espalhamento quanto a absorção da radiação eletromagnética devido principalmente à presença de vapor de água, dióxido de carbono e aerossóis. As curvas espectrais relativas aos

solos S2, S3 e S10 não constam nos gráficos de campo, devido a presença de nuvens que diminuíram a radiação solar, provocando a interrupção das análises. A Figura 36 apresenta o gráfico com as curvas de campo sem tratamento dos dados.

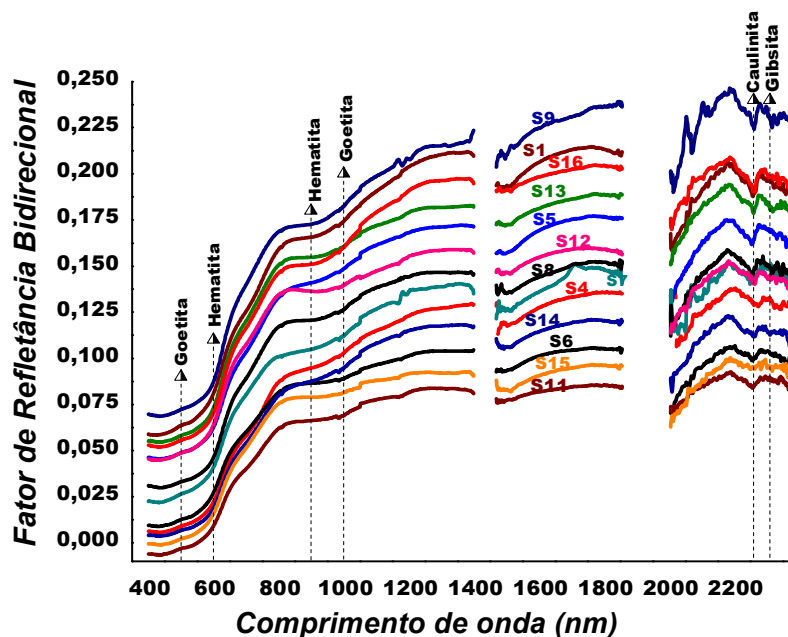


Figura 36. Curvas espectrais primitivas sob condições de campo (400-2300 nm)

Para identificar melhor as semelhanças e diferenças entre solos, foi aplicada às curvas primitivas de campo a 2ª derivada da função Kubelka-Munk, os gráficos foram divididos em três faixas de comprimentos de onda: 450-800 nm, 900-1350 nm e 2100-2350 nm e as curvas levemente deslocadas entre si. No primeiro gráfico (Figura 37), observam-se as absorções nas regiões de 485 e 529 nm referente a dupla transição de pares de íons  $Fe^{3+} 2(^6A_1) \rightarrow 2(^4T_1) (^4G)$  para os óxidos e hidróxidos de ferro, respectivamente hematita e goetita. As inflexões são bem definidas e intensas concordando com as observações de (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Na região característica da goetita (485 nm) as curvas possuem comportamento similar para todos os solos. Porém, na região da hematita (~530 nm) os solos S1, S4, S6 e S11 apresentam bandas largas que indicam a presença simultânea de mais de um tipo de mineral. Nos solos S5, S8, S9, S13 e S14 as inflexões são estreitas, e sugerem que nestes solos a hematita se encontra isolada de outros minerais. As curvas espectrais dos solos S6, S7 e S9 apresentam intensidades relativas maiores nesta

região. Por se tratar de medidas realizadas no campo (sem manipulação da amostra) a maior intensidade relativa caracteriza maior concentração de hematita. A banda de absorção larga e suave em 649 nm é característica de solos com alto teor de óxido ferro. MADEIRA NETO (2001); (CORNELL & SCHWERTMANN, (2003) e PALMER et al. (2009), indicaram esta banda para a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  da goetita, lepidocrocita e hematita.

A absorção em 666 nm, que aparece apenas no solo S4, é atribuída à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

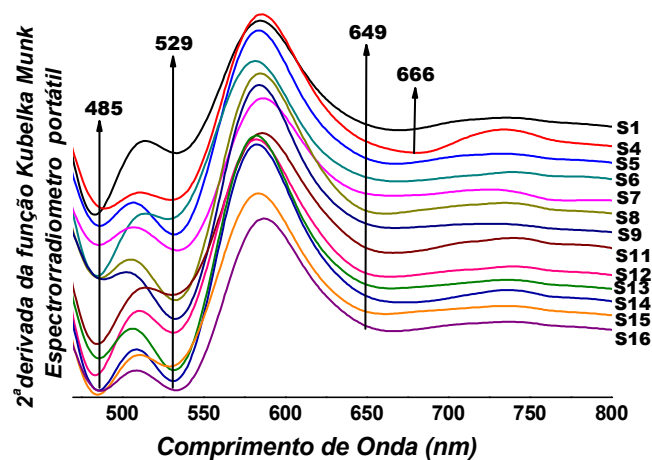
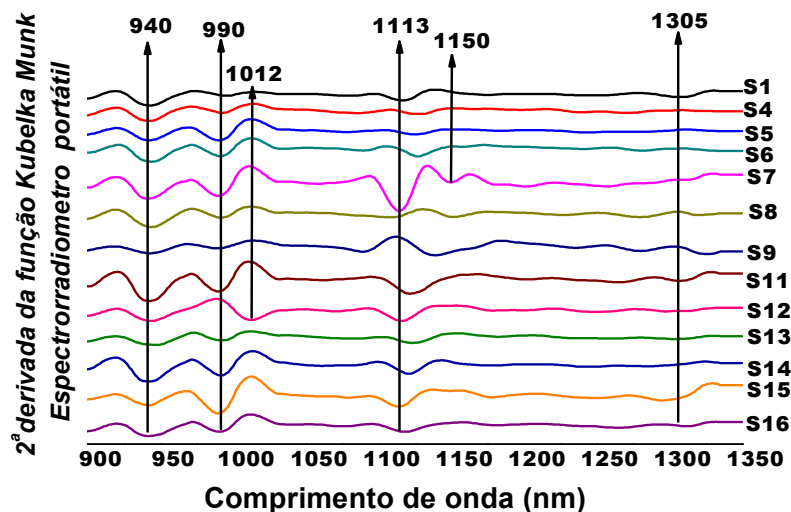


Figura 37. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (470-800 nm)



*Figura 38. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (900-1350 nm)*

Os solos S7, S11 S14 e S15 se destacam em relação aos demais na faixa espectral de 900 a 1000 nm apresentando bandas de absorção mais intensas (Figura 38). A banda larga e suave em 940 nm é atribuída à combinação das vibrações fundamentais de deformação axial e angular da molécula de água (MENESES, 2001). A banda apresenta inflexão praticamente imperceptível nos solos S9 e S13. A baixa intensidade da banda pode ser devido aos maiores teores de areia (Quadro 5). Solos com maior porcentagem de areia, normalmente apresentam um número mais elevado de partículas com granulometria maior e são menos compactados o que favorece a infiltração da água para as camadas mais profundas. A presença do mineral wustita pode contribuir para o alargamento da banda em 940 nm (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Bandas de absorção na região de 1000 a 2500 nm (Figura 38) indicam a presença de silicatos (FROST et al., 2009). No solo S12 a banda em 1012 nm indica a presença de calcário dolomítico. A banda é devido ao íon ferroso que frequentemente substitui o  $Mg^{2+}$  na dolomita (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). Os solos S1, S7, S11, S12, S13, S14, S15 e S16 apresentam uma banda próxima a 1100 nm que indica a presença de hornblenda (silicato contendo cálcio, sódio, magnésio, ferro, alumínio e hidroxila) (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). Nos espectros de campo não é possível se observar as bandas de absorção em 1413 e 1915 nm porque o vapor de água presente na atmosfera absorve a radiação incidente e bloqueia a identificação de todos os minerais que apresentam água em sua estrutura (VISCARRA ROSSEL et al., 2009).

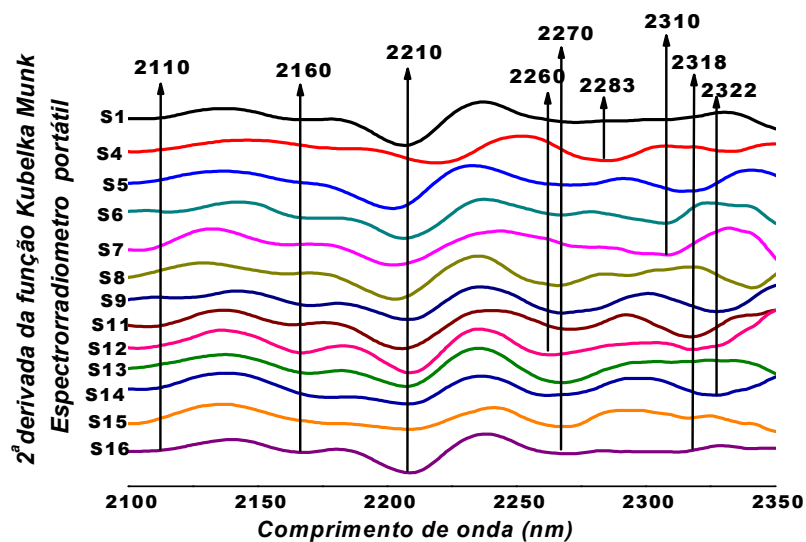


Figura 39. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Dados de Campo (2100-2350 nm)

Na Figura 39 são observadas bandas intensas na região de 2100–2350 nm. A fraca inflexão em 2160 nm decorre da presença do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). A maior inflexão observada para o solo S12 sugere que ele possui a maior concentração de carbonatos. A presença da caulinita é especialmente identificada pela intensa banda de absorção nas proximidades de 2210 nm. A banda ocorre devido à deformação axial de  $\text{OH}^-$  internos. Bandas de inflexão na região de 2260 nm são características da deformação axial  $\text{OH}^-$  da gibbsita (GALVÃO et al., 2008). Quanto mais intemperizado o solo mais visível é a inflexão.

Absorções próximas a 2200 e 2300 nm resultam da combinação de sobreton de estiramento axial do grupo  $\text{OH}^-$  e vibrações fundamentais da ligação Al-OH (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). PALMER et al. (2009) atribuíram a banda de absorção em 2318 nm ao segundo sobreton (3v) C-O do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . A banda aparece nos solos S5, S11 e S12. Nos solos S6 e S7 ela está deslocada para 2310 nm e no solo S14 para 2322 nm. Este deslocamento ocorre em função dos diferentes minerais ligados ao carbonato cuja fórmula geral é  $\text{MCO}_3$ , onde, M = Ca, Mg, Fe, Mn, Sr e Ba.

Apesar de apresentar menor intensidade de refletância e menor número de bandas de absorção, em função principalmente de interferentes atmosféricos, as curvas espectrais obtidas com espectrorradiômetro portátil permitem identificar as principais características

dos solos. A principal vantagem do uso deste equipamento é possibilitar informações relevantes sobre as características físicas e peculiaridades dos solos no momento da análise.

### 5.8 Curvas espectrais obtidas por espectrorradiômetro em condições de laboratório

Na Figura 40 são apresentadas as curvas primitivas obtidas por espectrorradiômetro em condições de laboratório. Observa-se comportamento similar para todos os solos. Destacam-se bandas de absorção intensas na região de 480 e 550 nm, 790 a 950 nm e em torno de 1930 nm. Em 1414, 2210 e 2260 nm observam-se picos de inflexão intensa. Nas demais regiões, não é possível identificar absorções.

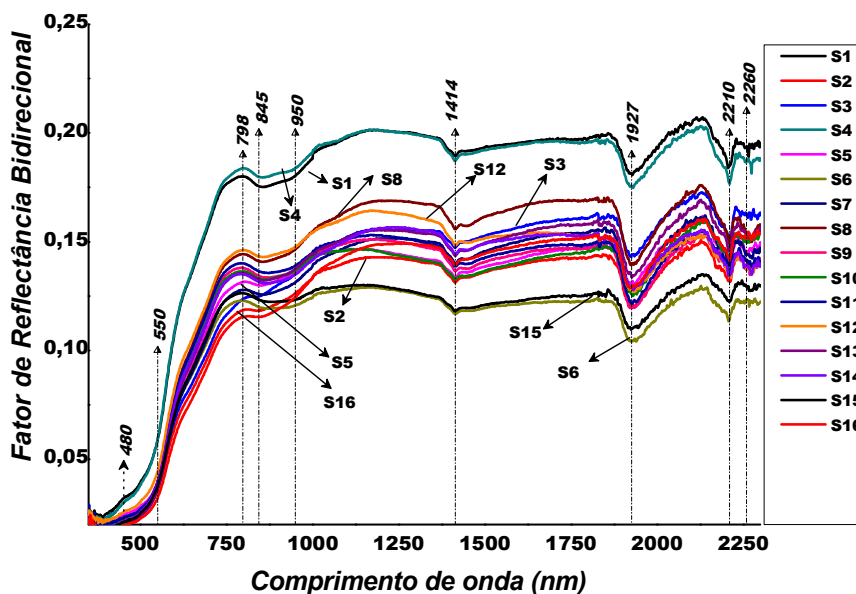


Figura 40. Curvas primitivas - Espectrorradiômetro de laboratório (450-2250 nm)

Utilizando-se a 2ª derivada da função de Kubelka-Munk é possível observar inúmeros pontos de absorções e identificar semelhanças e diferenças no comportamento dos solos. Os gráficos obtidos com espectrorradiômetro no laboratório também foram divididos em três faixas de comprimentos de onda: 350-700 nm, 750-1950 nm e 2100-2350 nm e as curvas foram levemente deslocadas entre si.



Na Figura 41 os solos S5, S7 e S15 apresentam bandas de absorção bem definidas em 380 nm. A banda de inflexão ocorre devido à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  da hematita e concorda com as observações de SHERMAN & WAITE (1985). No solo S16 a banda aparece levemente deslocada para maior energia (375 nm) e no S14 para a menor energia (385 nm). Considerando que (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), identificaram uma banda de absorção em 370 nm para a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  da maghemita, nos solos supra citados pode estar ocorrendo uma mistura de hematita com outros minerais. Os solos S1, S3, S4, S6, S14, S15 e S16 apresentam banda de absorção centrada em 425 nm, região que corresponde à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A_1$  para goetita, lepidocrocita e maghemita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

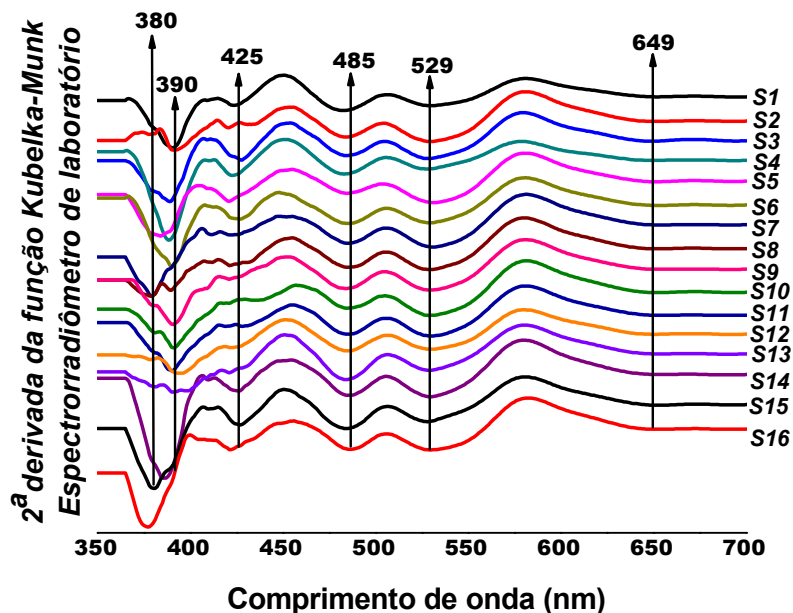


Figura 41. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk– Espectrorradiômetro de laboratório (350 – 700 nm)

A banda centrada em 485 nm referente à dupla transição  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1) ({}^4G)$  para a goetita apresenta inflexão similar a observada no DRUV-VIS e nos Espectros de campo. Já a banda referente à dupla transição  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1) ({}^4G)$  para a hematita, que no DRUV-VIS foi observada em 550 nm, nas análises com espectrorradiômetro exibe banda mais larga, menos intensa e centrada em 529 nm, localização que também foi observada nas análises de campo e concorda com as observações de (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A inflexão

quase imperceptível em 649 nm refere-se à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  (4G) para goetita, lepidocrocita e hematita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

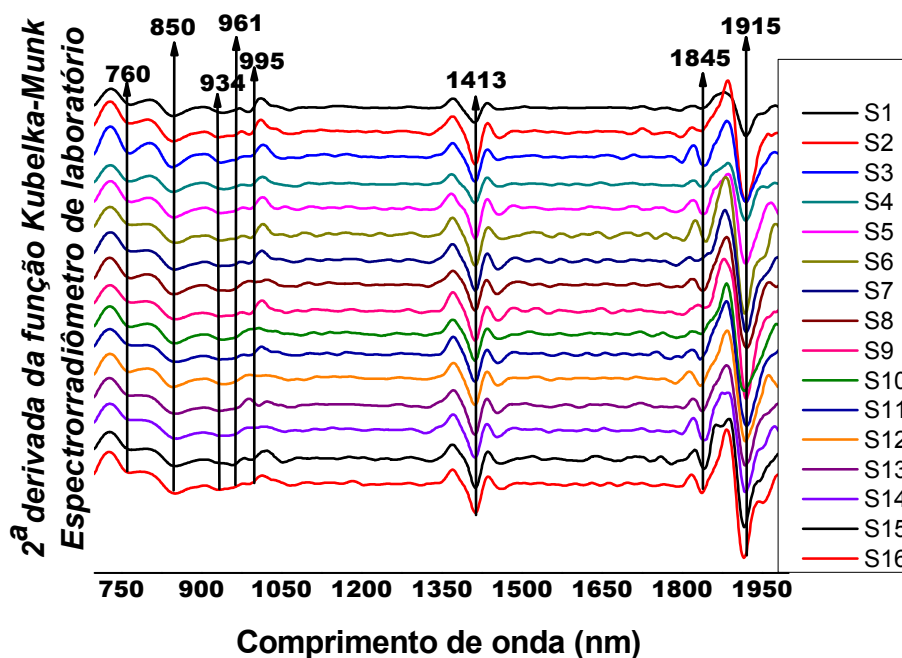


Figura 42. 2ª Derivada da função Kubelka- Munk – Espectrorradiômetro de laboratório

Absorções na região de 760 nm ocorrem devido à presença de água no solo (MADEIRA NETO, 2001). Em 850 nm têm-se as feições referentes à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  da bernalite e da hematita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Fracas absorções na região de 934 a 961 nm correspondem respectivamente à transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  da wustita e da goetita e  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  da lepidocrocita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A transição de campo ligante do  $\text{Fe}^{2+}$  para a wustita contribui para o aprofundamento desta banda. O óxido de ferro wustita (FeO) contém somente ferros divalentes. Bandas de absorção nas proximidades de 940 nm podem ser associadas ao tamanho das partículas e a combinação das vibrações fundamentais (deformação axial e angular) da molécula de água (WILSON, 1994; MADEIRA NETO, 2001).

Bandas estreitas, com inflexões profundas, centradas em 1413 e 1915 nm, referem-se ao primeiro sobreton (2ν) de deformação axial O-H da molécula de água. A ocorrência

simultânea destas bandas é uma evidência da presença de água no solo. Quando aparece apenas a banda nas proximidades 1400 nm ela se refere ao  $\text{OH}^-$  da hidroxila (MADEIRA NETO, 2001). Combinações das vibrações da molécula de água aparecem também na região de 1850–2100 nm (VISCARRA ROSSEL et al., 2009). A banda próxima a 1845 nm refere-se ao segundo sobreton (3v) de deformação axial assimétrica de (C-O).

Na Figura 43 observa-se que os solos apresentam comportamento diferenciado nas proximidades de 2160 nm. A inflexão em 2160 nm é devido à presença do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). No S16 a inflexão esta centrada em 2160 nm, enquanto nos solos S1, S4, S12, S14 e S15 a banda aparece centrada em 2165 nm e no solo S2 e S7 em 2173 nm. Como foi observado nas análises com espectrorradiômetro de campo, o solo S12 apresenta banda mais estreita e intensa sugerindo uma maior concentração de carbonatos.

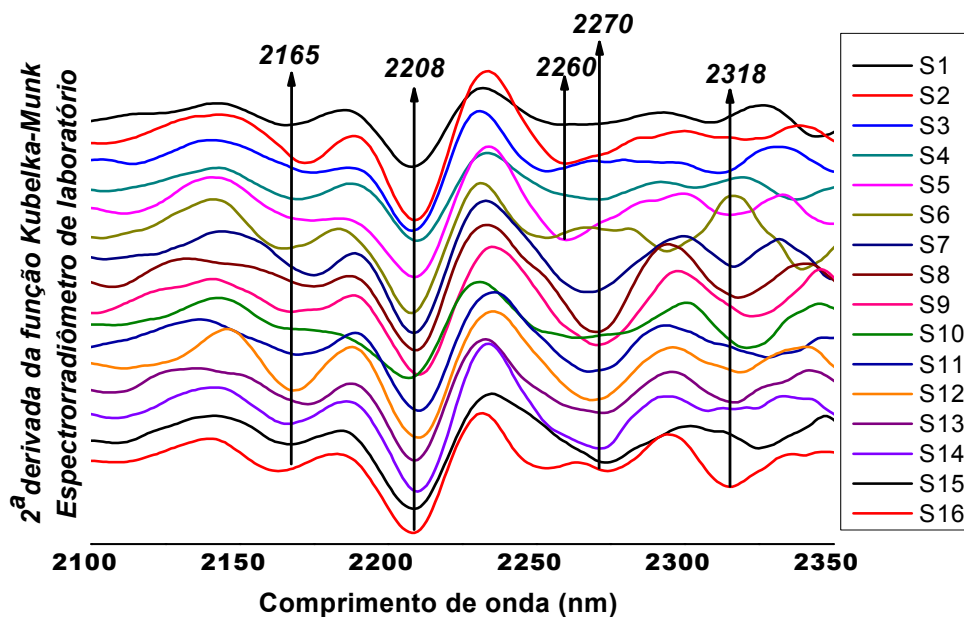


Figura 43. 2ª Derivada da função Kubelka-Munk–Espectrorradiômetro de laboratório (2100-2350 nm)

A presença de caulinita é identificada, nos espectros de laboratório, pela intensa inflexão centrada em 2208 nm. Ela ocorre devido a deformação axial de  $\text{OH}^-$  internos e é muito intensa em todas as curvas espectrais porque a caulinita é o mineral de argila mais abundante nos solos estudados. A inflexão em 2260 nm, refere-se a deformação axial  $\text{OH}^-$  da gibbsita

(GALVÃO et al., 2008). Observa-se que o solo S5 apresenta banda de inflexão estreita e intensa na região de 2260 nm o que indica grande concentração de gibbsita, consequentemente, alto grau de intemperismo. Como já mencionado anteriormente, quanto mais intemperizado o solo, menor é o valor para  $K_i$  e mais intensa a absorção na banda 2260 nm. Como pode ser constatado no Quadro 5, o S5 é o solo com menor valor  $K_i$ .

Absorções próximas a 2200 e 2300 nm resultam da combinação de sobretons de estiramento axial do grupo  $\text{OH}^-$  e vibrações fundamentais da ligação  $\text{Al-OH}$  (MENESES & FERREIRA JÚNIOR, 2001). PALMER et al. (2009) atribuíram a banda de absorção em 2318 nm ao segundo sobreton ( $3\nu$ ) C-O do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . A banda aparece nos solos S5, S7, S8, S13 e S16. No solo S1 e S14 ela aparece em 2315 nm e nos solos S9 e S15 em 2325 nm. Comportamento semelhante foi observado na análise de campo. O deslocamento do ponto de inflexão pode ser atribuído aos diferentes minerais ligados ao carbonato.

### 5.9 Infravermelho por refletância difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

A presença de minerais no solo pode ser detectada também pela análise dos movimentos de vibração e rotação das moléculas nos espectros de refletância difusa do infravermelho. As características espectrais de amostras de solos nesta região estão associadas a modos vibracionais dos grupos funcionais relacionados com sobretons e bandas de combinações de C-H (alifáticos) e C-H (aromáticos), C-O (carbonílico, carboxílico), O-H (álcoois, fenóis, água e argilas), N-H (amidas, aminas), usualmente presentes nestas amostras (GUIMARÃES, 2006). A Figura 44 e Figura 45 apresentam as curvas de refletância difusa com Transformada de Fourier (DRIFT) para os dezesseis solos.

Na Figura 44 a fraca absorção em  $4550\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2198\text{ nm}$ ), refere-se ao segundo sobreton de  $\text{C}=\text{C}$  (anel aromático) (GUIMARÃES, 2006). A intensa inflexão em  $3696\text{ cm}^{-1}$  ( $2707\text{ nm}$ ) é designada ao grupo  $\text{OH}^-$  de hidroxilas externas da caulinita e a absorção em  $3619\text{ cm}^{-1}$  ( $2763\text{ nm}$ ) ao grupo  $\text{OH}^-$  de hidroxilas interna da caulinita NICOLINI et al., 2009). A inflexão em  $3530\text{ cm}^{-1}$  ( $2830\text{ nm}$ ) corresponde ao  $3\nu$  C-O do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , é típica de solos ácidos e indica o grau de cristalinidade dos aluminossilicatos (WILSON, 1994). Em  $3440\text{ cm}^{-1}$  ( $2900\text{ nm}$ ) tem-se a inflexão designada para a vibração fundamental de formação axial ( $\nu\text{ OH}^-$ ) da molécula de água (MENESES, 2001).

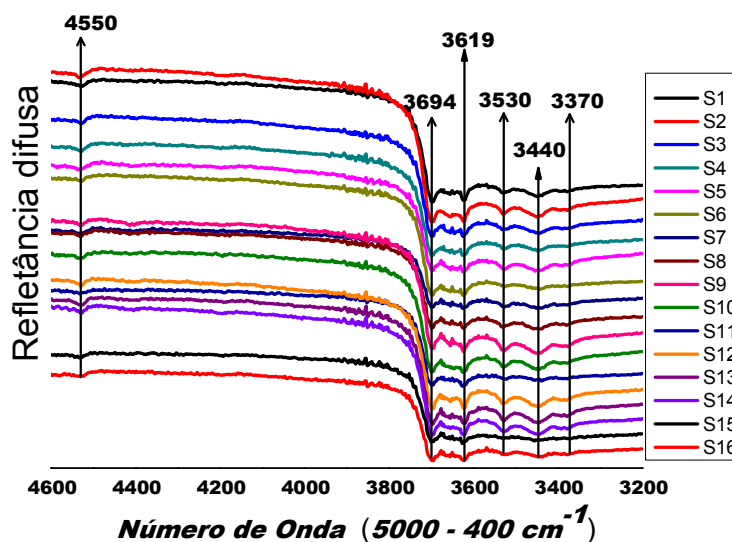


Figura 44. Curvas das análises de solo por DRIFT (4600 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ )

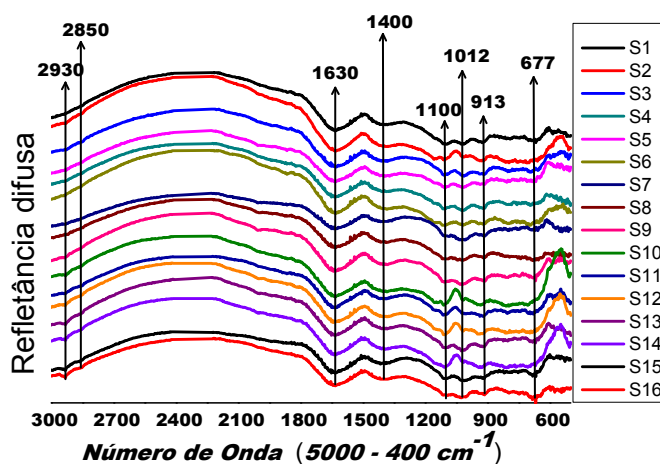


Figura 45. Curvas das análises de solos por DRIFT (3000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ )

As absorções na região de 2930  $\text{cm}^{-1}$  (3412 nm) e 2850  $\text{cm}^{-1}$  (3508 nm) são características de  $\nu$  de C-H de matéria orgânica. Elas representam respectivamente, estiramento assimétrico e simétrico de C-H de alifáticos (CELI et al., 2001). Absorções em 1630  $\text{cm}^{-1}$  (6250 nm) ocorrem devido a deformação axial do grupo amida, ligações conjugadas de H e deformação

axial OH<sup>-</sup> de cetonas (STEVENSON, 1994). Em 1100 cm<sup>-1</sup> (9025 nm) v C-O de carboidrato, 1012 cm<sup>-1</sup> (9862 nm) observam-se pequenas inflexões típicas de minerais de argila (v Si-O) (WILSON, 1994). A banda estreita em 913 cm<sup>-1</sup> (10953 nm) esta associada ao caráter dioctaedral da caulinita ( $\delta$  Al-O-H) (WILSON, 1994). Inflexões em 677 cm<sup>-1</sup> (14771 nm) caracterizam a presença de quartzo, designada à deformação axial Si-O (NAYAK & SINGH, 2007).

### 5.10 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros do FTIR obtêm-se informações similares as observadas nos do DRIFT. As curvas espectrais apresentam menos ruídos porque para as análises de FTIR as amostras de solo são maceradas, obtendo-se uma granulometria mais uniforme, enquanto que nas análises de DRIFT as amostras de solo foram utilizadas “in natura”.

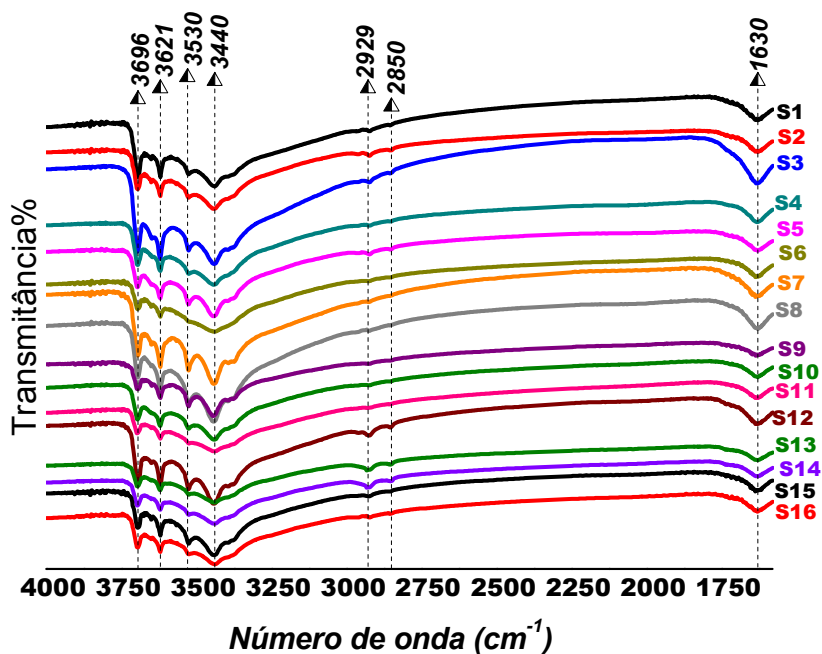


Figura 46. Curvas das análises de solo por FTIR (4000 a 1750 cm<sup>-1</sup>)

A absorção em 3696 cm<sup>-1</sup> (2707 nm) se refere ao grupo OH<sup>-</sup> de hidroxilas externas da caulinita e em 3621 cm<sup>-1</sup> (2763 nm) ao grupo OH<sup>-</sup> de hidroxilas interna também da caulinita

(NICOLINI et al., 2009). Em  $3530\text{ cm}^{-1}$  (2830 nm) observa-se inflexão característica de solos ácidos (WILSON, 1994). Em  $3440\text{ cm}^{-1}$  (2900 nm), tem-se a absorção designada para a vibração fundamental de deformação axial da molécula de água (MENESES, 2001). As absorções na região de  $2930\text{ cm}^{-1}$  (3412 nm) e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (3508 nm), características de matéria orgânica, são quase imperceptíveis nesta técnica. A absorção em  $1630\text{ cm}^{-1}$  (6250 nm), visível em todos os solos, ocorre devido à deformação axial do grupo amida, de ligações conjugadas de H e deformação axial  $\text{OH}^-$  de cetonas (STEVENSON, 1994).

As inflexões em  $1100\text{ cm}^{-1}$  (9025 nm)  $\nu$  C-O de carboidrato,  $1034\text{ cm}^{-1}$  (9652 nm)  $\nu$  Si-O e  $1012\text{ cm}^{-1}$  (9862 nm)  $\delta$  Al-O-H, (Figura 47), são típicas de argilominerais. O caráter dioctaedral da caulinita é demonstrado pela banda de deformação axial Al-OH $^-$  em  $913\text{ cm}^{-1}$  (10.953 nm) (WILSON, 1994).

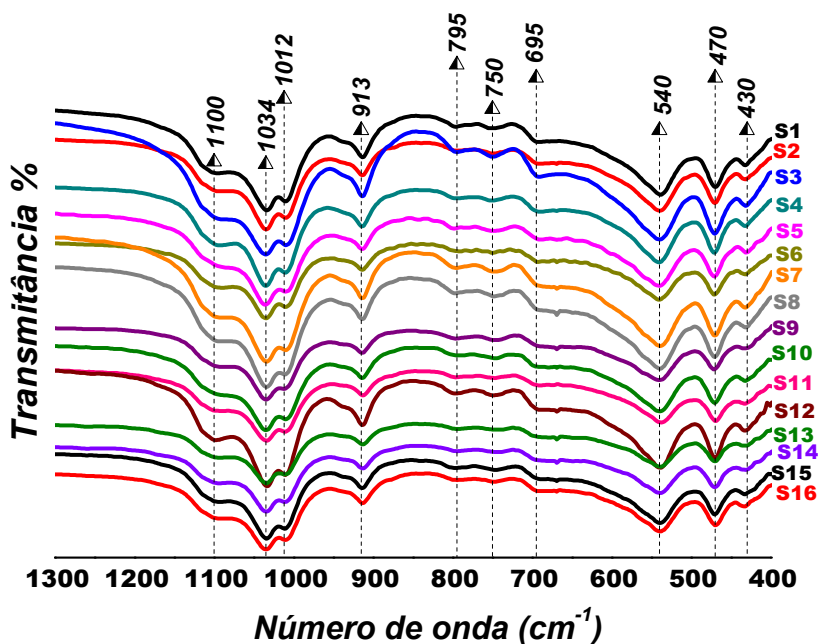


Figura 47. Curvas das análises de solo por FTIR (1300 a  $400\text{ cm}^{-1}$ )

Absorções em  $795\text{ cm}^{-1}$  (12.578 nm) referem-se a ( $\gamma$ -OH), que vibra fora do plano para a goetita. Também repassa informações sobre o grau de cristalinidade e substituições isomórficas do Al. Quanto menor a cristalinidade mais alargada é a banda de absorção

(CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A inflexão em  $695\text{ cm}^{-1}$  ( $14409\text{ nm}$ ) é designada à deformação axial (Si – O) e caracteriza a presença de quartzo no solo. A banda de absorção em  $540\text{ cm}^{-1}$  ( $18518\text{ nm}$ ) se refere à deformação axial Si–O–Al, e o pico de inflexão em  $470\text{ cm}^{-1}$  ( $21276\text{ nm}$ ) a deformação axial ( $\nu$  Si-O-Fe) (NAYAK & SINGH, 2007). A banda estreita em  $430\text{ cm}^{-1}$  ( $23256\text{ nm}$ ) é atribuída à deformação axial ( $\nu$  Si-O-Mg) e Fe–O da maghemita (PALMER et al., 2009).

### 5.11 Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar e caracterizar os óxidos de ferro. Os espectros foram obtidos a 298 K e indicam a ocorrência predominante de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com coexistência de goetita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ]. Observou-se também a presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), especialmente no solo S10. As posições e o número de absorções máximas foram determinados pelas interações hiper finas entre os núcleos ressonantes e os elétrons vizinhos. A Figura 48 foi aqui colocada, para melhor entender os espectros e os valores obtidos para os parâmetros de Mössbauer nos dezesseis solos.

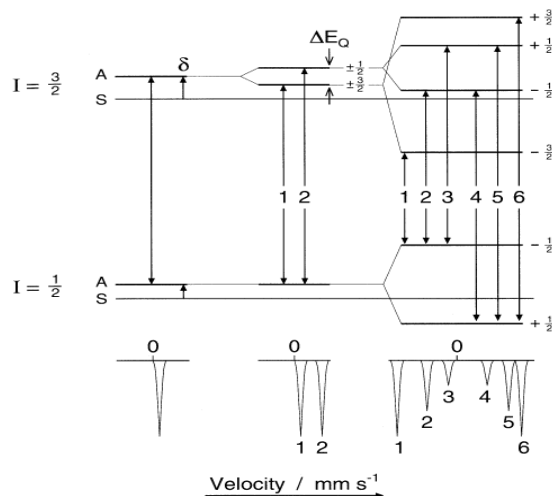


Figura 48. Níveis de energia nuclear, deslocamento isomérico  $\delta$ , desdobramento quadrupolar elétrico  $\Delta E_Q$  e campo magnético hiper fino  $B_{hf}$  para o  $^{57}\text{Fe}$  (Fonte: CORNELL & SCHWERTMANN, 2003)

As seis linhas, visíveis nos espectros dos solos (Figura 49, Figura 50 e Figura 51), correspondem às transições permitidas para óxidos de ferro. Os valores dos Parâmetros Mössbauer são apresentados no Quadro 9.



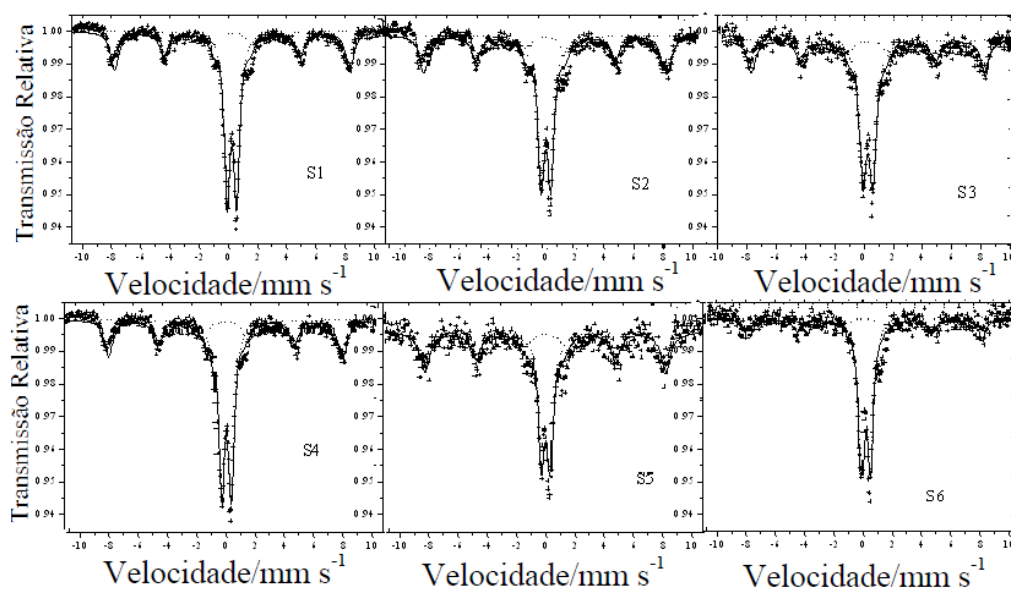


Figura 49. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S1 a S6

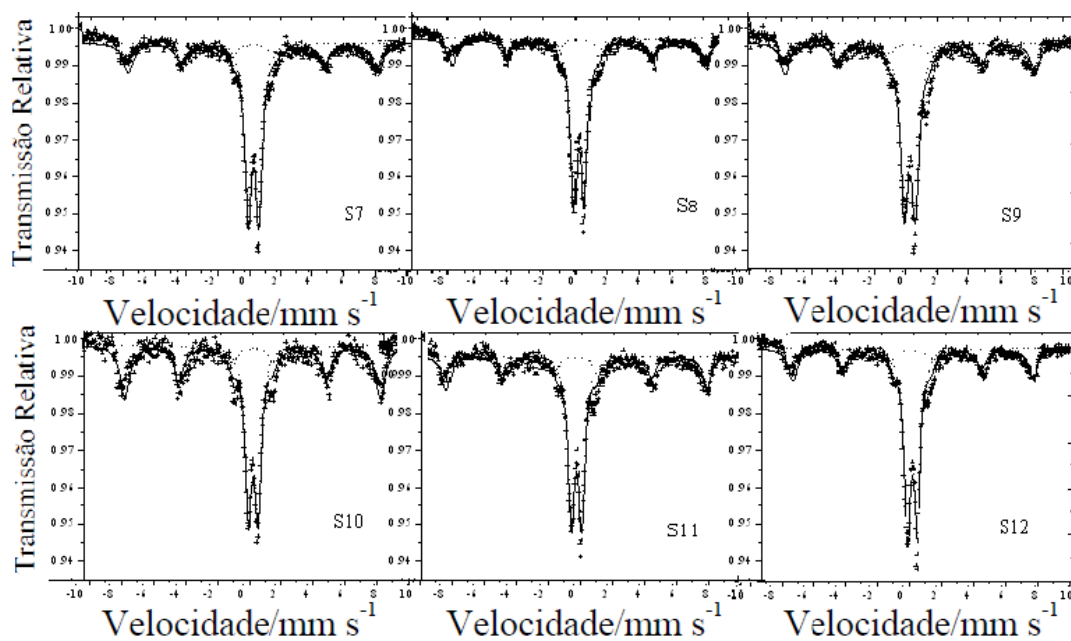


Figura 50. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S7 a S12

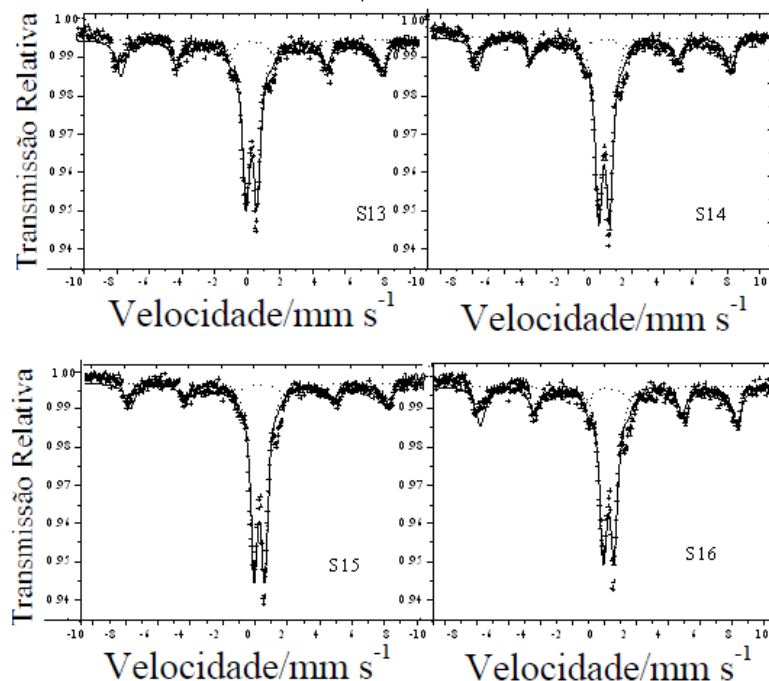


Figura 51. Espectros Mössbauer a 298 K, solos S13 a S16

No Quadro 9, os valores entre parênteses indicam o erro da medida. No mesmo quadro, na coluna campo magnético hiper fino  $B_{hf}$ , os valores (de cima)  $B_{hf} \sim 49$ , indicam a presença de óxidos no solo, e os valores (de baixo)  $B_{hf} = 0$  são do duplete. O duplete indica interação do ferro com a matéria orgânica.

O deslocamento isomérico ( $\delta/\text{mms}^{-1}$ ) é expresso em relação a um padrão geral,  $\alpha$  Fe (ferro metálico). Ocorre porque as amostras emissoras e absorvidoras apresentam densidades ligeiramente diferentes e isto provoca um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante. Os valores para o deslocamento isomérico foram obtidos pela equação:

$$\delta = (V_1 + V_2 + V_5 + V_6)/4 \quad \dots(12)$$

O desdobramento quadrupolar ( $\epsilon/\text{mm s}^{-1}$ ) reflete o afastamento da densidade de carga elétrica em torno do núcleo de simetria cúbica e é proporcional ao gradiente de campo elétrico. No espectro, a medida do campo elétrico é a distância entre as linhas de ressonância 1 e 2. Os valores para o desdobramento quadrupolar foram obtidos pela equação:

$$\varepsilon = (V_6 - V_5) - (V_2 - V_1) \quad (13)$$

O campo magnético hiper fino  $B_{hf}$  é igual a distância entre as linhas extremas 1 e 6. Os valores foram obtidos pela equação:

$$B_{hf} = (V_6 - V_1) \times 3,112 \quad (14)$$

onde,

3,112 é usado para transformar a unidade mm/s em tesla (T).

Os valores constantes na coluna ( $\Gamma/\text{mm s}^{-1}$ ) correspondem à largura de linha à meia altura do pico, e  $(AR/\%)$  = área relativa, é a proporção relativa da área do subespectro em relação à área total. Cada sítio, normalmente, constitui um subespectro cuja área esta relacionada a abundância relativa do sítio particular do absorvidor (PEREIRA, 2010).

As interações variam com a temperatura, por isso, os espectros frequentemente são obtidos a temperatura ambiente (298 K), e em temperaturas inferiores (78K-N<sub>2</sub> líquido) e (4,2K-He líquido) para induzir a ordenação magnética dos óxidos. Nossas análises foram realizadas apenas na temperatura ambiente, por este motivo, a indentificação dos óxidos presentes nos solos poderia apresentar um menor grau de confiabilidade. Porém, cruzando os dados obtidos pela espectroscopia de Mössbauer com os dados de difração de RaiosX e demais espectroscopias, foi possível concluir que os dezesseis solos apresentam composição semelhante com predominância dos óxidos e hidróxidos de ferro hematita e goetita.

Quadro 9. Parâmetros Mössbauer para as amostras de solo S1 a S16, obtidos a 298 K

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$ *	$\epsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}}/\text{T}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
S1	0,37(2)	0,02	49,94	0,68	40,55
	0,36(9)	0,65(4)	0,0	0,48	59,45
S2	0,35(6)	0,02	49,33	0,7(4)	42,21
	0,37(5)	0,68(4)	0,0	0,56(9)	57,79
S3	0,36(5)	0,02	49,5	0,6(7)	36,33
	0,37(5)	0,68(2)	0,0	0,6(0)	63,67
S4	0,36(8)	0,02	49,5(8)	0,7(1)	37,41
	0,37(3)	0,67(8)	0,0	0,49(9)	62,59
S5	0,33(5)	0,02	49,5	0,8(5)	50,29
	0,38(4)	0,59(6)	0,0	0,5(4)	49,71
S6	0,30(7)	0,02	49,5(9)	0,6(8)	27,45
	0,37(4)	0,62(1)	0,0	0,51(3)	72,55
S7	0,37(8)	0,02	49,0(4)	0,8(1)	36,31
	0,37(5)	0,68(6)	0,0	0,53(8)	63,69
S8	0,38(1)	0,02	49,1(4)	0,8(7)	37,14
	0,37(7)	0,67(4)	0,0	0,51(3)	62,86
S9	0,34(4)	0,02	49,5	0,70(4)	32,34
	0,39(0)	0,69(4)	0,0	0,59(6)	67,66
S10	0,38(3)	0,02	49,7(1)	0,72(4)	49,04
	0,37(5)	0,59(8)	0,0	0,49(7)	50,96
S11	0,35(4)	0,02	49,6(2)	0,6(7)	36,23
	0,37(7)	0,68(7)	0,0	0,53(1)	63,77
S12	0,36(2)	0,02	49,0(8)	0,7(0)	33,76
	0,37(4)	0,65(7)	0,0	0,49(5)	66,24
S13	0,37(2)	0,02	49,6(7)	0,6(9)	37,59
	0,37(6)	0,67(6)	0,0	0,54(2)	62,41
S14	0,34(8)	0,02	49,4(8)	0,7(2)	34,74
	0,37(9)	0,68(9)	0,0	0,54(5)	65,26
S15	0,34(4)	0,02	49,3(3)	0,68(9)	27,68
	0,37(9)	0,65	0,0	0,52(4)	72,32
S16	0,36(2)	0,02	49,6(9)	0,7(1)	39,37
	0,38(5)	0,67(9)	0,0	0,56(2)	60,63

\* Deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .

### 5.12 Análises Quimiométricas

Para avaliar a correlação entre os dados das análises físico-químicas foi realizada a análise dos componentes principais (ACP) apresentados na Figura 52.

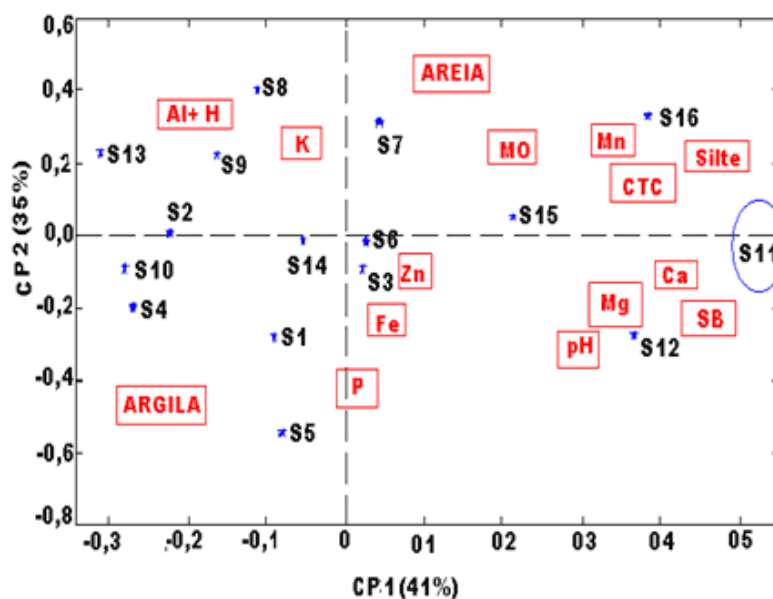


Figura 52. Bi-plot das duas variáveis mais significativas da projeção espaço (CP1 x CP2) para os dados das análises físico-químicas

A Figura 52 é um bi-plot das duas variáveis mais significativas da projeção espaço (CP1 x CP2), ilustra os resultados de um modelo de ACP e inclui os dados das análises físico-químicas. Juntas as duas CPs conseguem acumular mais de 75% da informação total contida no conjunto das variáveis originais. As informações aparecem como pontos no gráfico bidimensional. Quanto mais próximos os pontos, maiores são as semelhanças. Na direção horizontal, sentido positivo da CP1, observa-se o agrupamento das variáveis: Mn, CTC, silte e MO em torno do solo S16. Analogamente temos o Mg, Ca e SB situados próximos ao S12, ambos localizados no lado positivo da CP1. Entre os dois grupamentos encontra-se o S15 e no extremo positivo da CP1 o S11. Visto a partir dos loadings positivos os pesos das variáveis decrescem da esquerda para a direita. Pode-se concluir que em ordem decrescente, os solos S11, S16, S12 e S15 são solos mais férteis pois combinam matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e saturação de bases. No sentido negativo da CP1 encontram-se os solos S13, S10, S4, S2, S9 e S8 com Al+H e argila, estes solos possuem maior grau de

acidez em comparação com os anteriores e representam, em ordem decrescente, os menos férteis. Na área central temos as variáveis que apresentam os menores “peso” da PC1: Zn, Fe e P, agrupando os solos S6, S3, S1, S14 e S5.

A direção vertical, sentido positivo da CP2, reflete uma diminuição de alumínio total, potássio, areia, matéria orgânica, manganês, capacidade de troca catiônica e silte, explicada pela queda na contribuição dos pesos, e um aumento nos teores de argila, fósforo, pH, ferro, magnésio e saturação de bases, zinco e cálcio. A CP2 separa os solos S8, S16, S13, S9, S7 dos solos S5, S1, S12, S4 e S3. As variáveis que contribuem para esta separação são principalmente: alumínio total e potássio, com teores mais elevados nos solos do primeiro grupo em relação ao segundo.

A Figura 53 apresenta a projeção (CP1 x CP2) para os principais óxidos; técnicas de laboratório e dados das análises de campo com espectrorradiômetro portátil.

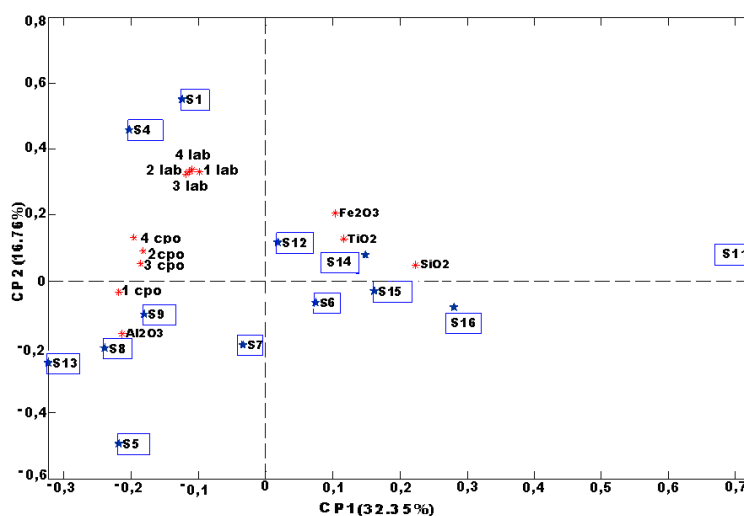


Figura 53. Bi-plot das duas variáveis mais significativas da projeção espaço (CP1 x CP2) para os dados das análises espectroscópicas

Os dados das análises espectroscópica foram divididos em quatro faixas espectrais que correspondem aos comprimentos de onda do visível e do infra vermelho próximo. O número 1 corresponde ao valor médio dos comprimentos 450-520 nm, o número 2 ao valor médio dos comprimentos 521-600 nm, o número 3 aos comprimentos de onda de 601-690 nm e o número 4 a média dos comprimentos de onda 760-900 nm tanto de laboratório quanto de campo. Os solos S2, S3 e S10 não constam das ACP porque condições climáticas desfavoráveis impossibilitaram a realização das análises de campo nestes solos. A CP1 contribui com 32 % e a PC2 com 16,76 % da informação do dado original total. A posição

dos solos na CP1 é praticamente a mesma da observada na (Figura 53) No sentido positivo da CP1, temos o solo S16, S15, S14, S6 e S12 agrupados pelas variáveis:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que as técnicas espectroscópicas de laboratório e campo encontram-se no sentido negativo da CP1 e agrupam os solos S4, S1, S8, S5 e S9. Os dados obtidos nas análises de campo conseguem separar melhor as faixas de comprimento de onda, mas os de laboratório apresentam “pesos” maiores na CP2. Um dado importante observado nas análises físico-químicas e nas curvas espectrais dos solos, que foi capturado pelas PCs diz respeito aos solos S11 e S5. O solo S11 localiza-se no extremo direito, isolado dos demais solos, enquanto que o solo S5 está posicionado em sentido oposto ao S11 tanto na CP1 quanto na CP2 refletindo que eles apresentam características diferentes. Cruzando estas informações com os valores do Ki (grau de intemperismo) pode-se concluir que o solo S11 sofreu baixo grau de intemperismo, enquanto que o S5 é um solo altamente intemperizado.

No sentido positivo da CP2 destacam-se os solos S1 e S4 separados pelas análises espectroscópicas de laboratório. Observou-se, visualmente, no momento da realização das análises, que estes dois solos apresentavam coloração mais clara que os demais o que sugere maior concentração da goetita em relação a hematita. Percebe-se também que as técnicas espectroscópicas correlacionam-se negativamente com as variáveis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  o que corrobora com observações realizadas por VISCARRA ROSSEL et al. (2006) e GALVÃO et al. (2008).

## 6. CONCLUSÕES

Os dados apresentados nas análises físico-químicas são importantes para uma agricultura de precisão porque permitem estabelecer relações com a ocorrência ou não de resposta espectral. A amostra de solo de cada sítio é significativa, uma vez que resulta de dez pontos de coleta aleatórios, numa distribuição espacial de 2,56 ha. Deve-se, no entanto, lembrar que um dos propósitos da agricultura de precisão é, através de sensores especializados, capturar dados do solo em áreas mínimas, metro a metro.

A alta porcentagem de MOS, observada em todos os solos, representa uma característica importante para a capacidade produtiva do solo, pois além de ser sensível a modificações pelo manejo é fonte primária de nutrientes às plantas, melhora a retenção de água no solo, a agregação das partículas e evita a erosão. Pode atuar também sobre outros atributos, tais como: ciclagem de nutrientes, complexação de elementos tóxicos e estruturação do solo.

A matéria orgânica tem importância preponderante na CTC efetiva dos solos. Porém, altos teores de MOS podem influenciar negativamente as análises espectrais diminuindo a refletância e/ou mascarando as feições dos solos. A baixa refletância, observada especialmente nas curvas espectrais de campo, com valores inferiores a 0,2 %, está associada aos altos teores de MO, argila e óxidos de ferro presentes nos solos.

As análises de fluorescência de RaiosX permitiram que fossem conhecidos os principais óxidos constituintes das rochas e dos solos estabelecendo-se uma relação com o grau de intemperismo sofrido. A presença de argila 1:1 (caulinita), óxidos e hidróxidos de ferro respectivamente, hematita e goetita, óxido de alumínio (gibbsita) e óxido de titânio na forma de ilmenita e anatase, confirmam que os solos são intemperizados. Nos solos que sofreram menor processo de intemperismo o óxido de titânio está na forma de rutilo.

O solo S11 é o menos intemperizado o que foi constatado pelo maior valor de Ki, pelas análises físico-químicas, de fluorescência de RaiosX, que registraram para este solo, o menor valor de  $Al_2O_3$ , e pelas curvas espectrais que apresentaram para o solo bandas fracas de absorção nas proximidades de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , região característica da caulinita. O contrário foi registrado para o solo S5 que é o solo mais intemperizado. O S5 apresenta alta concentração de alumínio, baixa CTC e uma das menores porcentagens de MOS podendo ser considerado o solo com as piores condições de produtividade.



A elevada concentração de ferro foi à principal responsável pelas linhas larga na região de  $g = 2 \sim 3500$  Gauss nos espectros de EPR e também pela maior absorção da radiação eletromagnética na região do UV-VIS, observada tanto nas análises de campo quanto de laboratório.

O mineral de magnetita só foi observado nos solos com menor grau de intemperismo.

Em todos os solos foi observada a presença de: hematita, goetita, maghemita, lepidocrocita, gibbsita e caulinita.

O solo S16 possui o maior teor de MO, apresenta a CTC mais alta e é o solo com maior porcentagem de  $\text{TiO}_2$  podendo ser considerado um dos solos com as melhores condições de produtividade.

Na análise com espectrorradiômetro portátil foi observada a presença de calcário dolomítico no solo S12 em 1012 nm, mostrando que dentre todos os espectros, os de campo são os que melhor identificam as peculiaridades dos solos. No entanto, algumas informações relevantes podem ser perdidas nestas análises devido a interferentes atmosféricos que afetam principalmente as regiões de 1350 -1450 nm e 1800 a 2000 nm.

Constatou-se que as informações obtidas nas análises com espectrorradiômetro portátil são semelhantes as obtidas em laboratório com a vantagem que, com o espectrorradiômetro portátil, pode-se obter dados relativos a condição física local do solo no momento da análise. Acredita-se que o espectrorradiômetro portátil pode representar uma alternativa eficiente e rápida nas análises de solos e um avanço para a agricultura de precisão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Análise Granulométrica**. NBR 6502, 1995.

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo, Edgard Blücher, Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Tecnologia, 1973.

AGRICULTURE & ECONOMICS. Research and Analysis Directorate Rural and Environment Analytical Services **National Statistics Publication Scottish Government Rural and Environment**. ISBN 978 0 7559 5719 4 May 28, 2008.

AGRONEGÓCIO. Agricultura brasileira em posição privilegiada nos próximos anos. Disponível em: [www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo](http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo). Acesso: 12-09-2010.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F.G., MACHADO, R., BALDO, J.B., BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Revista Cerâmica**, v.48, p.305-310, 2002.

BEN-DOR, E. Quantitative remote sensing of soil properties. **Adv. Agronomy**. v. 75, p. 174- 243, 2002.

BEN-DOR, E., LEVIN, N., SINGER, A., KARNIELI, A., BRAUN O., KIDRON G. J. Qualitative mapping of the rubification process on sand dunes using an airborne hyperspectral sensor. **Geoderma**, v.131, p.1-21, 2006.

CELI, L.; SCHNITZER, M. & NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, v.162, n.3, 189-197, 1997.

CHEMKEYS Disponível em: <http://www.chemkeys.com/artigo> - voltometria. Acesso em 17-11-2008.

CORNELL, R.M & SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley-VCH verlag GmbH & Co. KGaA, 2<sup>nd</sup> editions, 2003.

CURSO DE EXTENSÃO. **Noções de sensoriamento Remoto**. Universidade Federal da Bahia. Página da Web <http://www.geodesia.ufba.br>. Acesso em 10/11/2009.

DALMOLIN, R. S. D., GONÇALVES, C. N., KLAMT, E., DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, v. 34, n. 002, p. 481-489, 2005.

DEMATTE, J. A. M., GENÚ, A. M., FIORIO, P. R., ORTIZ, J. L. , MAZZ, J. A., LEONARDO, H. C. L. Comparação entre mapas de solos obtidos por sensoriamento remoto espectral e pelo método convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.12, p.1219-1229, 2004.

DEMATTE, J. A. M., MORETI, D., VASCONCELOS, A. C. F de, GENÚ, A. M. Uso de imagens de satélite na discriminação de solos desenvolvidos de basalto e arenito na região de Paraguaçu Paulista. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.7, p.697-706, 2005.

DRAGO, R. S. **Physical methods for chemists**. Saunders College Publishing. University of Florida-Gainesville, second edition, 1977.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1999.

FABRIS, J. D. & DAVID, J. M. **Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e Medidas Magnéticas na análise de Geomateriais**. Apostila. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e Department of Pure and Applied Physics University of Dublin, Irlanda, 2002.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. & FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **R. Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p.245-257, 2004.

FROST, R. L. B.; REDDY, J.; BAHFENNE, S. & GRAHAM, J. Mid-infrared and near-infrared spectroscopic study of selected magnesium carbonate minerals containing ferric iron—Implications for the geosequestration of greenhouse gases. **Spectrochimica Acta Part A** 72: 597–604, 2009.

FUKAMACHI, C.R.B.; BUDZIAK, C. R.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. . Use of  $\text{Fe}^{3+}$  ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 1, p. 1-6, 2007.

GALVÃO, L.S.; VITORELLO, Í., FORMAGGIO, A. R. Relationships of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. **Remote. Sens. Environ**, n.61, p. 24-33, 1997.

GALVÃO, L. S.; FORMAGGIO, A. R.; COUTO, E.G., ROBERTS. D. A. Relationships between the mineralogical and chemical composition of tropical soils and topography from hyperspectral remote sensing data. **Journal of Photogrammetry & Remote Sensing**, n 63 p.259–271, 2008.

GARCIA-HARO, F.J., SOMMER, S. A fast canopy reflectance model to simulate realistic remote sensing scenarios. E C Joint Research Centre, Space Applications Institute, Environment and Geo-Information Unit, TP 262 I-21020 Ispra Varese, Italy. **Remote Sensing of Environment**, n. 81, p. 205– 227, 2002.

GOMES, C. F. Argilas: **O que são e para que servem**. Editora da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.

GUIMARÃES, E. Caracterização de solos basálticos através de análises química e espectroscópica em laboratório e por satélite. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Curitiba, 2006.

HALLIDAY, D., RESNICK, R, WALKER. **Fundamentos de Física**, vol. 4. 8ª. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 2009.

HEMANTHA KUMAR, G. N; PARTHASARATHY, G.; CHAKRADHAR, R. P. S.; LAKSHMANA RAO, J.& RATNAKARAM, Y. C. Temperature dependence on the electron

paramagnetic resonance spectra of natural jasper from Taroko Gorge (Taiwan), **Phys Chem Minerals**. Published online 19 August 2009.

INDA JUNIOR, A.V., BAYER, C., CONCEIÇÃO, P. C., BOENIL, M., SALTON, J. C., TONIN, A. T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 35, p. 1301-1307, set-out, 2007.

KAISER, M.; ELLERBROCK, R. H.; GERKE, H. H. Cation Exchange Capacity and Composition of Soluble Soil Organic Matter Fractions. **Soil Sci Soc Am J**. 72: 1278-1285, 2008.

LARACH; J. O. I. et al, **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná, Tomos I e II**. Londrina: EMBRAPA e IAPAR, 1984 a.

LEROUEIL S.; VAUGHAN P. R., The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks, **Géotechnique**, v.40, p. 467 – 488, 1990.

LOMBARDI K. C, SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, A. J. A., MATTOSO, N., ABBATE, M., MANGRICH, A. S., WYPYCH, Paramagnetic anisotropy of a natural kaolinite and its, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n.241 p.422–429, 2006.

MADEIRA NETO, J.; BÉDIDI, A.; POUGET, M.; CERVELLE, B.; FLAY, N. Spectral (MIR) Determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. **Géosciences de Surface**. C.R. Acad. Sci. Paris.321, série II, p.119 - 128, 1995

MADEIRA NETO, J. S. **Comportamento Espectral do Solo - Sensoriamento Remoto**. Editora Universidade de Brasília-UnB Embrapa Cerrados, Brasília, p.127-153, 2001.

MAIA, C. M. B. F., MANGRICH, A. S., BUDZIAK, C. R., DOS SANTOS, J. C. P., Spectroscopic and Chemical Characterization of Humic Structures through Composting Advance of Sawdust/paper mill sludge, **11th IHSS Conference**, Boston, USA, Proceedings, p. 359-361, 2002.

MAITRE R. W., STRECKEISEN A., ZANETTIN B., LE BAS M., BONINB J., BATEMAN P., BELLINI G., DUDEK A., EFREMOVA S., KELLER J., LAMERE J. P., SABINE A., SCHMIDR., SORENSSEN H., WOOLLEY A. R. **A Classification and**

**Glossary of Terms Recommendations of the International Union of Geological Sciences  
Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks.** Cambridge University Press 2005

MANGRICH, A. S., LERMEN, A. W., SANTOS, E.J., GOMES, R.C., COELHO, R.R.R., LINHARES, L.F., SENESI, N. Electron Paramagnetic Resonance And Ultraviolet-Visible Spectroscopic Evidence For Copper Porphyrin Presence in Actinomycete Melanins From Soils, **Biology Fertility Soil** v.26, p.341-345, 1998.

MANGRICH, A. S., PILLON, C. N. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Metal Materials and Processes**, v. 17, n. 3-4, p. 243-248, 2005.

McBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils**. Oxford–New York. Ed.Oxford University Press, 1994.

MAUAD, M. ; GRASSI FILHO, H.; CRUSCIOL, C. A. C. & CORRÊA, J. C. Teores de silício no solo e na planta de arroz de terras altas com diferentes doses de adubação silicatada e nitrogenada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 27, p.867-873, 2003.

MENESES, P. R. **Origem das Feições Espectrais - Sensoriamento Remoto** Editora Universidade de Brasília-UnB Embrapa Cerrados, Brasília, p.43-60, 2001.

MENESES, P. R. & FERREIRA, G. F. J. **Comportamento Espectral de Minerais e Rochas-Sensoriamento Remoto** Editora Universidade de Brasília-UnB Embrapa Cerrados, Brasília, p.63-123, 2001.

MESSERSCHMIDT, I. Análise Quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada. **Tese** (Doutorado em Ciências), UNICAMP, Campinas, 1999.

MURAOKA T. K., ZUTIN K., ANANIAS S. R., MAURO A. E.V. M. NOGUEIRA, H. R. RECHENBERG. Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro(0) contendo dissulfeto de carbono. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, 2004

NICOLINI, K. P., FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338 p. 474-479, 2009.

OLIVEIRA, E. & PAVAN, M.A. The control of soil acidity in no-till system for soybean production. **Soil and Tillage Research**, v.38, p. 47-57, 1996.

PALMER S. J.; REDDY B. J. & FROST R. L. Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**. 71, 1814–1818. 2009.

PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals, **Journal of the American Chemical Society**, n.51, p.1010 – 1026, 1929.

PAVAN, M. A. & MIYAZAWA, M. **Análise Química de Solos: parâmetros para interpretação**. Londrina-PR: IAPAR, 1996.

PEARS, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, **Journal of the American Chemical Society**, 5(22), 3533 – 3539, 1963.

PEREIRA, A. R. P. Formação e transformação Químico-Mineralógica da hematita em um geodomínio do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais. **Tese .Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte**, 2010.

PICCIRILO, E. M., MELFI, A. J. **Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin**. USP, Instituto Agrônomo e Geofísico, São Paulo, 1988.

PRADO, P. I.; LEWINSOHN, T. M.; CARMO, R. L., HOGAN, D. J. **"Ordenação Multivariada na Ecologia e seu Uso em Ciências Ambientais**, Campinas, SP: v.10, p. 69-83, 2002.

PONZONI, F. J. & SHIMABUKURO, Y. E. **Sensoriamento Remoto no estudo da vegetação**. Editora Parêntese, 2007.

PONZONI, F. J.; ZULLO, J. & LAMPARELLI, R. C. **Calibração absoluta de sensores orbitais: conceituação, principais procedimentos e aplicações**. Editora Parêntese, 2007.

RIBEIRO, R. R. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Onda Contínua e Pulsada em Poli(o-metoxianilina). **Dissertação**. Instituto de Física da Universidade de São Carlos. São Carlos, 2002.

RITCHEY, K.D.; SOUZA, D.M.G.; LOBATO, E. & CORREIA, O. Calcium leaching to increase rooting depth in a Brazilian Savannah Oxisol. **Agronomy Journal**, Madison, v. 72, p. 40-44, 1980.

SENA, M & POPPI, R. J. Avaliação do uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos. **Química Nova**, v.23, n.4, p.547-556, 2000.

SHERMAN, D. M. & WAITE, D. T. Electronic spectra of  $\text{Fe}^{3+}$  oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v.70, p. 1262-1269, 1985.

SILVA, M. A.; NÓBREGA, J. C. A.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MARQUES, J. J. G. & MOTTA, P. E. Frações de fósforo em Latossolos. **Pesq. agropec. brasileira**, Brasília, v. 38, n. 10, p. 1197-1207, out. 2003.

SILVERSTEIN, M.R & WEBSTER, X. F. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro Ed. LTC-livros técnicos e científicos S.A. 6ª. ed., 2000.

SIMASA, F. N. B., SCHAEFERA, C. E. G. R., FERNANDES E. I. F., CHAGASA, A. C. & BRANDÃO, P. C. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma**, n. 125, p. 187–201, 2005.

SKOOG, A. D.; WEST, M.D. & HOLLER, J. F. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6ª. ed. Saunders College Publishing, p.508-526; 561-591, 1992.

SPOSITO, G. **The chemistry of soil**. Oxford –New York. Ed.Oxford University Press, 1989.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2ª. ed. John Wiley & Sons, New York, 1994.



SUGUIO, K. **Rochas Sedimentares: propriedade, gênese, importância econômica.** São Paulo: Edgard Blücher, 1980.

VISCARRA, R. A. V.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J. & SJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared, or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, n.131, p. 59-75, 2006.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A. & FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. **Geoderma** n.150 p. 253–266, 2009.

WILSON M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods.** Chapman & Hall, London, 1994.

ZAVOISKY A. **EPR Newsletter Officers of the International EPR (ESR) Society** v.13, p.1-2, 2003.